

Eva María Espíldora García

**SÍNTESIS Y PROPIEDADES
ELECTRÓNICAS DE SISTEMAS
DERIVADOS DE ISOXAZOLINO
Y PIRAZOLINO [60]FULLERENO.
ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD
DEL [70]FULLERENO**

I.S.B.N. Ediciones de la UCLM
978-84-8427-603-6



Ediciones de la Universidad
de Castilla-La Mancha

Cuenca, 2008



**UNIVERSIDAD DE
CASTILLA-LA MANCHA**

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA, ORGÁNICA Y BIOQUÍMICA

**SÍNTESIS Y PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE SISTEMAS
DERIVADOS DE ISOXAZOLINO Y PIRAZOLINO[60]FULLERENO.
ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DEL [70]FULLERENO**

EVA M^a ESPÍLDORA, TOLEDO 2003



UNIVERSIDAD DE CASTILLA-LA MANCHA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA, ORGÁNICA Y BIOQUÍMICA

**SÍNTESIS Y PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE SISTEMAS
DERIVADOS DE ISOXAZOLINO Y PIRAZOLINO[60]FULLERENO.
ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DEL [70]FULLERENO**

Director: Dr. Fernando Langa de la Puente

Catedrático de Universidad
Memoria presentada por Eva M^a Espíldora García para optar al grado de Doctor
en Ciencias Químicas

TOLEDO, 2003



UNIVERSIDAD DE CASTILLA-LA MANCHA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA, ORGÁNICA Y BIOQUÍMICA

Dr. Fernando Langa de la Puente, Catedrático de Química Orgánica en la
Universidad de Castilla-La Mancha

CERTIFICA,

Que el presente trabajo titulado: "SÍNTESIS Y PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE SISTEMAS ISOXAZOLINO[60]FULLERENO. ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DEL [70]FULLERENO" realizado por Eva M^a Espíldora García, para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas, ha sido realizado bajo su dirección y autoriza la presentación del mismo.

Toledo, junio 2003

Fdo. Fernando Langa de la Puente

ILMO.: Sr. Director del Departamento de Química Inorgánica, Orgánica y
Bioquímica.

Quiero agradecer, en primer lugar al Dr. Fernando Langa por haberme dado la oportunidad de realizar este trabajo, y por su labor realizada durante estos años.

A la Dra. Pilar de la Cruz, por su constante y paciente apoyo en todo momento. Solamente ella sabe lo que me ha ayudado, así que, una vez más Pilar: gracias, de verdad.

Al Dr. Antonio de la Hoz, y a todos los compañeros de Ciudad Real, donde tuve el primer contacto con un laboratorio de investigación.

A todos los compañeros con los que he compartido todos estos largos años: M^a Carmen, Rosa, M^a José, Mariajo, Irene, Laura, Juan Angel, Alberto, y especialmente a Susana y Juan Luis. A todos ellos gracias, por la ayuda prestada en el día a día, por el interés que han mostrado siempre por todas mis cosas y sobre todo por su amistad.

A mis amigas de siempre, Raquel, Nuria y Carol, a las que quiero agradecer su amistad sin condiciones.

Agradecer también a la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha la concesión de la beca para realizar esta tesis doctoral.

A toda mi gran familia, hermanas , “hermanos” y sobrinos, por estar a mi lado, ayudándome, escuchándome, y dándome ánimos ¡siempre!.

A Alberto, por su apoyo incondicional, por su comprensión, por su ayuda, por su tiempo ..., gracias. A María, por el ánimo y la alegría que me da para seguir luchando por cualquier cosa.

Y por último, y más importante, a mis padres. A ellos les debo todo lo que soy, y no podría explicar con palabras lo que me han enseñado y sobre todo lo que me han dado. Sólo puedo decirles: GRACIAS POR TODO

INDICE

ANTECEDENTES	1
1. INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA DE FULLERENOS	3
1.1. [60]FULLERENO	5
1.1.1. Estructura y propiedades.....	5
1.1.1.1. Estructura	5
1.1.1.2. Propiedades	6
1.1.2. Reactividad.....	11
1.1.3. Procesos de transferencia electrónica en derivados de C_{60}	23
1.1.3.1. Métodos para el estudio de los procesos fotofísicos en derivados de C_{60}	28
1.1.3.2. Complejos dador-aceptor basados en C_{60}	32
1.2. [70] FULLERENO.....	53
1.2.1. Estructura y propiedades.....	53
1.2.1.1. Estructura	53
1.2.1.2. Propiedades	54
1.2.2. Reactividad.....	55
1.3. LAS MICROONDAS EN SÍNTESIS ORGÁNICA	65
1.3.1. Efectos específicos de las microondas	70
1.3.1.1. Efectos del medio de reacción	72
1.3.1.2. Efectos de acuerdo con los mecanismos de reacción.....	80

1.3.1.3.	Efectos en la selectividad de las reacciones.....	83
1.3.1.3.1	Selectividad inducida	85
1.3.1.3.2.	Inversión de la selectividad	86
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	91
1.	SÍNTESIS Y ESTUDIO DE SISTEMAS ISOXAZOLINO[60]FULLERENO	97
1.1.	PLAN DE TRABAJO	97
1.2.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	98
1.2.1.	Síntesis de las subunidades dadoras y aceptoras	99
1.2.2.	Síntesis de los isoxazolino[60]fullereno	101
1.2.3.	Estudio electroquímico	106
1.2.4.	Estudio fotofísico	108
1.2.4.1.	Espectros de absorción	108
1.2.4.2.	Espectros de fluorescencia	113
1.2.4.3.	Espectros de absorción transitoria	118
1.2.5.	Geometría y estructura electrónica	120
1.3.	CONCLUSIONES	124
2.	SÍNTESIS Y ESTUDIO DE SISTEMAS PIRAZOLINO[60]FULLERENO	127
2.1.	PLAN DE TRABAJO	127
2.2.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	130
2.2.1.	Síntesis de las subunidades dadoras y aceptoras	131

2.2.2. Síntesis de los pirazolino[60]fullerenos	132
2.2.3. Estudio electroquímico	141
2.2.4. Estudio fotofísico	145
2.2.4.1. Espectros de absorción	145
2.2.4.2. Espectros de fluorescencia	150
2.2.4.3. Espectros de absorción transitoria	161
2.2.5. Geometría y estructura electrónica	162
2.3. CONCLUSIONES	166
3. ESTUDIO DE LA RELACIÓN ENTRE PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA Y LA POLARIDAD DEL DISOLVENTE EN DERIVADOS DE FULLERENO MEDIANTE ESTUDIOS DE RMN	171
3.1. PLAN DE TRABAJO	171
3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	173
3.2.1. Efecto del disolvente sobre los espectros de ¹ H-RMN	179
3.2.1.1. C-sustituyentes	185
3.2.1.2. N-sustituyentes	189
3.3. CONCLUSIONES	190
4. ESTUDIO DE LA MODIFICACIÓN DE LA REGIOSELECTIVIDAD EN CICLOADICIONES AL C ₇₀ BAJO IRRADIACIÓN MICROONDAS	193
4.1. PLAN DE TRABAJO	193
4.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	195

4.3. CONCLUSIONES	211
PARTE EXPERIMENTAL	213
1. Condiciones de trabajo	215
2. Síntesis de aldehidos de partida	217
3. Procedimiento general para la síntesis de oximas	218
4. Procedimiento general para la síntesis de hidrazonas	220
5. Procedimiento general para la síntesis de los sistemas isoxazolino[60]fullerenos.	225
6. Síntesis de los sistemas pirazolino[60]fullereno derivados	229
7. Síntesis de los sistemas pirrolidino [3', 4': 1, 2] [60]fullereno	235
8. Estudio de la cicloadición de iluro de <i>N</i> -metilazometino a C ₇₀	236
PUBLICACIONES	245
▪ Publicaciones	247

ANTECEDENTES

1. INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA DE FULLERENOS

Los fullerenos constituyen la tercera forma alotrópica del carbono. Mientras que el grafito y diamante poseen estructuras reticulares que se extienden indefinidamente, los fullerenos son moléculas constituidas por un número definido de átomos de carbono (Figura 1).

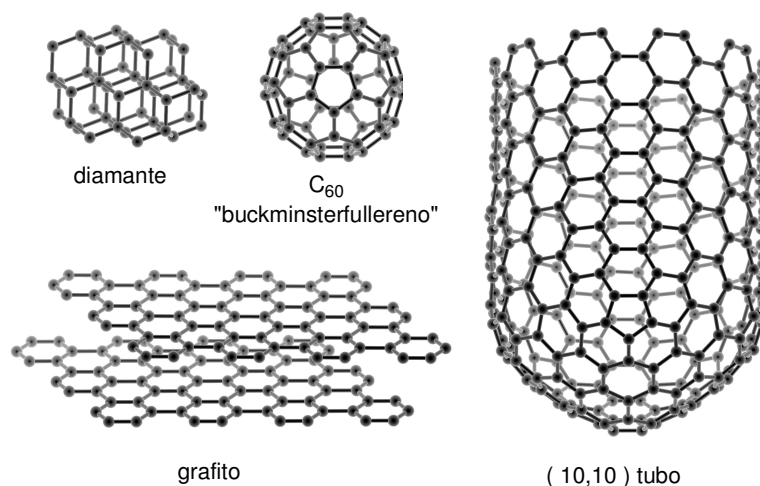


Figura 1

Fue D.E.H. Jones, en 1966, quien consideró la posibilidad de sintetizar grandes estructuras huecas de carbono, ahora conocidas como fullerenos gigantes.¹ Posteriormente Osawa,² en 1970, propuso una estructura de balón de fútbol para la molécula de C₆₀. Pero no fue hasta 1985, cuando Kroto, Curl y Smalley,³ observaron mediante espectroscopia de masas la presencia de un pico de masa 720 asignado al C₆₀ y, con menor intensidad, la presencia de otro pico, de masa 840, asignado al C₇₀ (Figura 2).

¹ D.E.H. Jones, *New Scientist*, 35, (1996), 245.

² a) E. Osawa, *Kagaku*, 25, (1970), 854; b) Z. Yoshida, E. Osawa, *Aromaticity*; Kagakudojin: Kyoto, (1971), 174.

³a) H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature*, 318, (1985), 162.

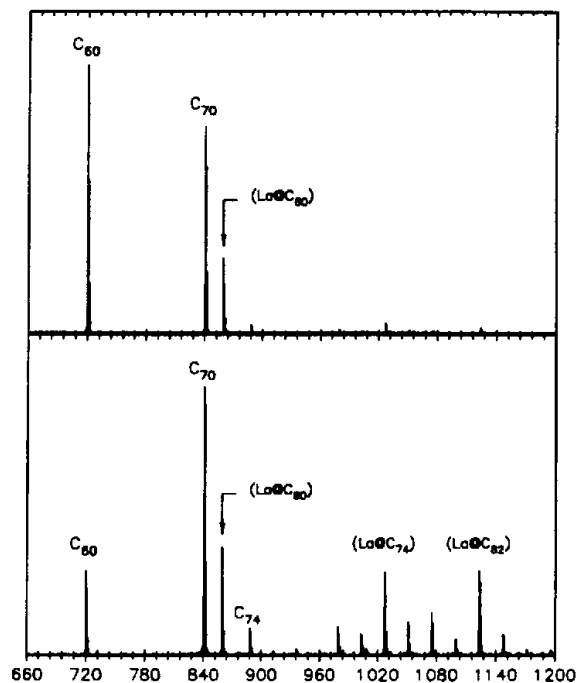


Figura 2. Espectro de masas de la mezcla de fullerenos obtenida mediante vaporización de grafito.

En 1990, Krätschmer y Huffman, desarrollaron la primera técnica para la obtención de fullerenos en cantidades multigramo,⁴ mediante la vaporización térmica de grafito en atmósfera de helio, obteniéndose C₆₀ y fullerenos superiores (Figura 2). Posteriormente se han descrito otros métodos alternativos como la síntesis de fullerenos en combustión⁵ o la formación de fullerenos por pirólisis de naftaleno y otros compuestos aromáticos.⁶ Sin embargo las técnicas basadas en el calentamiento de grafito han sido las más desarrolladas hasta ahora.

La separación de estos fullerenos puede realizarse por sublimación o por extracción. El método más utilizado es la extracción con disolventes orgánicos

⁴ W. Krätschmer, L.D Lamb, K. Fotstiropoulos, D.R. Huffman, *Nature*, 347, (1990), 354.

⁵ J.B. Howard, J.T. Mckinon, Y. Makarovsky, A. Lafleur, M.E. Johnson, *Nature*, 352, (1991), 139.

⁶ R. Taylor, G.J. Langley, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, *Nature*, 366, (1993), 728.

tales como tolueno, benceno o sulfuro de carbono.⁷ Para la mezcla de C_{60} y C_{70} se emplean técnicas cromatográficas sobre mezclas de carbono y gel de sílice,⁸ utilizando hexano o hexano/tolueno como eluyentes.

1.1. [60]FULLERENO

1.1.1. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES

1.1.1.1. ESTRUCTURA

El fullereno estable más pequeño es el C_{60} , cuya estabilidad se ha justificado mediante la “regla del pentágono aislado”,⁹ que permite sólo la formación de aquellos fullerenos en los que los anillos pentagonales se encuentran separados entre si mediante hexágonos. El [60]fullereno posee geometría icosaédrica (I_h) y por lo tanto todos los átomos de carbono de la esfera, que presentan hibridación sp^2 , son equivalentes.

La estructura del C_{60} está formada por doce anillos pentagonales rodeados de veinte hexagonales, y presenta dos tipos de enlaces:

- enlaces en la unión entre dos hexágonos: enlaces [6,6]
- enlaces en la unión entre un hexágono y un pentágono: enlaces [5,6]

La determinación experimental mediante difracción de rayos X de algunos derivados de C_{60} , nos indica que los enlaces [6,6] son más cortos que los [5,6]. Los enlaces [6,6] presentan una longitud de 1.38 Å, mientras que los enlaces [5,6] tienen una longitud de enlace mayor (1.45 Å). La estructura de menor energía es aquella en la cual todos los dobles enlaces están localizados entre dos hexágonos [6,6], mientras que los enlaces [5,6] tienen carácter sencillo (Figura 3).

⁷D.H. Parker, K. Chatterjee, P. Wurtz, K.R. Lykke, M.J. Pellin, L.M.Stock, J. Hemminger, *Carbon*, 30, (1992), 29.

⁸ a) W.A. Scrivens, P.V. Bedwartz, J.M. Tour, *J. Org. Chem.*, 114, (1992), 7917; b) L. Isaacs, A. Wehrsig, F. Diederich, *Helv. Chim. Act.*, 76, (1993), 1231.

⁹ T.G. Schmalz, W.A. Seitz, D.J. Klein, G.E. Hite, *Chem. Phys. Lett.*, 130, (1986), 203.

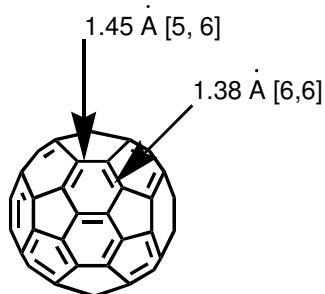


Figura 3

Los átomos sp^2 del C_{60} presentan una cierta piramidalización,¹⁰ ya que todos los dobles enlaces se desvían de la planaridad debido a la forma esférica de la molécula, que le confiere a ésta, una cierta tensión responsable de su reactividad. En la mayoría de las reacciones se produce una disminución de la tensión al pasar los carbonos de hibridación sp^2 a sp^3 .¹¹

El calor de formación del C_{60} , determinado por calorimetría, es de 10.16 Kcal/mol por átomo de carbono, por lo que los fullerenos son menos estables termodinámicamente que el grafito y el diamante, los cuales presentan calores de formación de 0 y 0.4 Kcal/mol, respectivamente.

El C_{60} a temperatura ambiente es un sólido que presenta una estructura cúbica centrada en las caras con grandes cavidades intersticiales; como consecuencia el C_{60} ($\rho = 1.68 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$) es menos denso que el diamante ($\rho = 3.51 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$).

1.1.1.2. PROPIEDADES

El C_{60} presenta una baja solubilidad en la mayoría de los disolventes, únicamente presenta valores aceptables en disolventes aromáticos y en disulfuro de carbono (Tabla 1).¹²

¹⁰ a) R.C. Haddon, D.A. Dixon, *Acc. Chem. Res.*, 25, (1992), 127; b) R.C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, (1997), 1797.

¹¹ R.C. Haddon, *Science*, 261, (1993), 1545.

¹²a) N. Sivaraman, R. Dhamodaran, Y. Kaliappan, T.G. Srinivasan, P.R.V. Rao, C.K. Mathews, *J. Org. Chem.*, 57, (1992), 6077; b) R.S. Ruoff, D.S. Tse, R. Malhorta, D.C.

<i>Disolvente</i>	<i>[C₆₀] mg/mL</i>	<i>Disolvente</i>	<i>[C₆₀] mg/mL</i>
Tetrahidrofurano	0.000	benceno	1.7
acetona	0.001	benzonitrilo	0.41
metanol	0.000	tolueno	2.8
cloroformo	0.16	anisol	5.6
diclorometano	0.26	clorobenceno	7.0
tetraclorometano	0.32	<i>o</i> -diclorobenceno	27
<i>n</i> -pentano	0.005	1-metilnaftaleno	33
<i>n</i> -hexano	0.043	1-cloronaftaleno	51
<i>n</i> -decano	0.071	tetralina	16
isooctano	0.026	decalinas	4.6
ciclohexano	0.036	disulfuro de carbono	7.9

Tabla 1. Solubilidad del C₆₀ en varios disolventes.

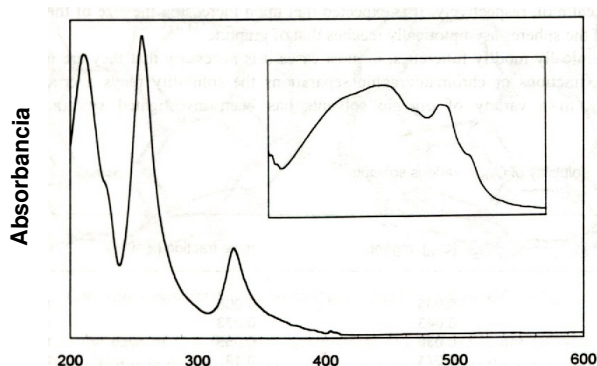


Figura 4. Espectro de absorción de C₆₀. En el recuadro se encuentra recogida la zona de 400 a 420 nm.

El [60]fullereno absorbe en el espectro ultravioleta (211, 256 y 328 nm en hexano) y moderadamente en el visible (bandas de 430 a 635 nm,

Lorents, *J. Phys. Chem.*, 97, (1993), 3379; c) A.K. Erans, *J. Phys. Chem.*, 102, (1998), 1207.

correspondientes a transiciones prohibidas) (Figura 4). La absorción a 430 nm es la responsable del color púrpura que presenta la disolución de C_{60}^{13} (Figura 5).

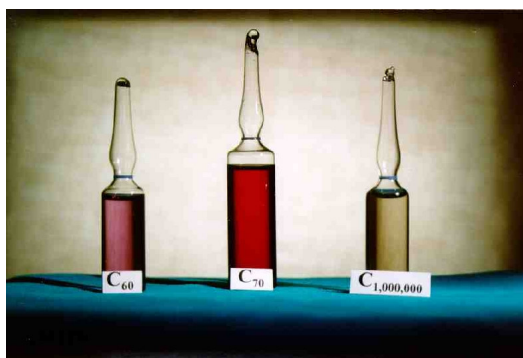


Figura 5

Desde el punto de vista electroquímico, el C_{60} es una molécula muy interesante. Presenta una buena capacidad aceptora semejante a otras moléculas orgánicas como la benzo y naftoquinonas. Los cálculos teóricos predicen un LUMO¹⁴ triplemente degenerado de baja energía para el C_{60} , por lo que cabría esperar que acepte un máximo de 6 e⁻ (Figura 6).

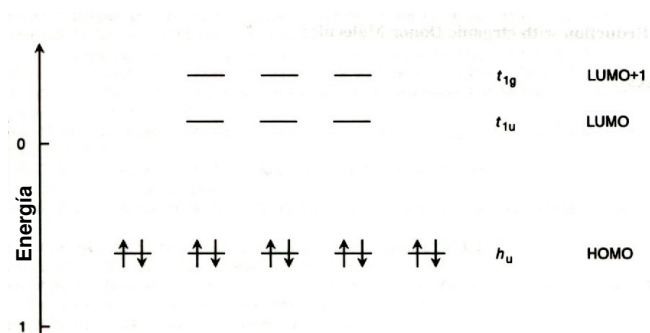


Figura 6. Representación del diagrama molecular de Hückel para el C_{60} (HOMO, LUMO, LUMO+1).

¹³ H. Ajie, M.M. Alvarez, S.I. Anz, R.D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K.E. Schriver, D. Sensharma, R.L. Whetten, *J. Phys. Chem.*, 94, (1990), 8630.

¹⁴ a) A.D. Haymet, *Chem. Phys. Lett.*, 122, (1985), 421; b) R.C. Haddon, L.E. Brus, K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.*, 125, (1986), 459; c) A. Rosen, B. Wastberg, *J. Chem. Phys.*, 90, (1989), 2525.

Así, en su voltamperograma se pueden observar 6 ondas de reducción reversibles correspondientes a la transferencia de $1 e^-$ cada una de ellas¹⁵ (Figura 7).

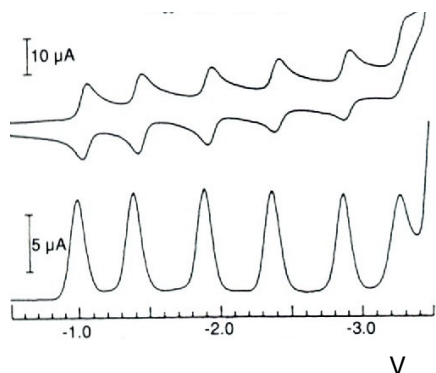
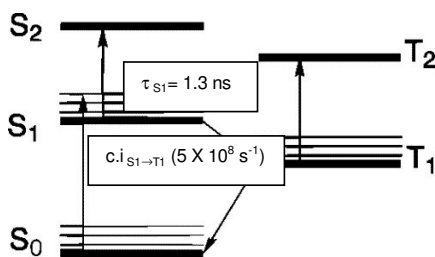


Figura 7. Voltamperograma de C_{60} a -10^0 C.

Los fullerenos y sus derivados presentan importantes propiedades fotofísicas;¹⁶ los estados excitados son generados fácilmente desde su estado fundamental debido a la extensión de la ventana de absorción, desde el rango UV hasta la zona cercana al rango IR.



Esquema 1. Estado fundamental y estados excitados de los fullerenos.

La excitación del estado fundamental del fullereno (S_0) con luz ultravioleta o visible conduce al estado excitado singlete (S_1) (Esquema 1). La vida de este

¹⁵ a) Q. Xie, E. Pérez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, (1992), 3978; b) L. Echegoyen, L.E. Echegoyen, *Acc. Chem. Res.*, 31, (1998), 593.

¹⁶ D.M. Guldi, M. Prato, *Acc. Chem. Res.*, 33, (2000), 695.

estado intermedio (S_1) es relativamente corta ($\cong 1.3$ nanosegundos), debido a que tanto el C_{60} como la mayoría de sus derivados se convierten rápidamente al estado excitado triplete (T_1) cuyo tiempo de vida es más largo (cientos de microsegundos), como consecuencia de la alta velocidad del cruce intersistémico desde el estado singlete ($5.0 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$).

Estos datos se han establecido en el estudio que Guldi y col.¹⁶ desarrollaron tomando como modelo la *N*-metilpirrolidino [60]fullereno y el propio C_{60} . La Figura 8 recoge los espectros Uv-vis junto con los espectros de absorción transitorios registrados en dicho estudio. En los espectros de absorción transitorios del estado singlete se observa un máximo $\sim 900 \text{ nm}$ correspondiente a la transición $S_1 \rightarrow S_2$, mientras que el espectro de absorción transitorio del estado excitado triplete muestra un máximo $\sim 700 \text{ nm}$ correspondiente a la transición $T_1 \rightarrow T_2$.

En la Figura 8 se puede observar un desplazamiento hacia el azul de los espectros del fulleropirrolidinoderivado en comparación con el C_{60} , como consecuencia de la desaparición del doble enlace $C=C$ por la funcionalización del fullereno.

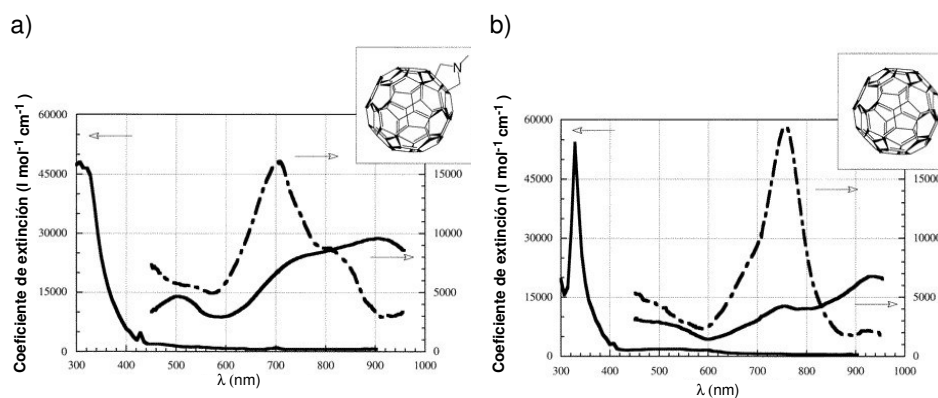
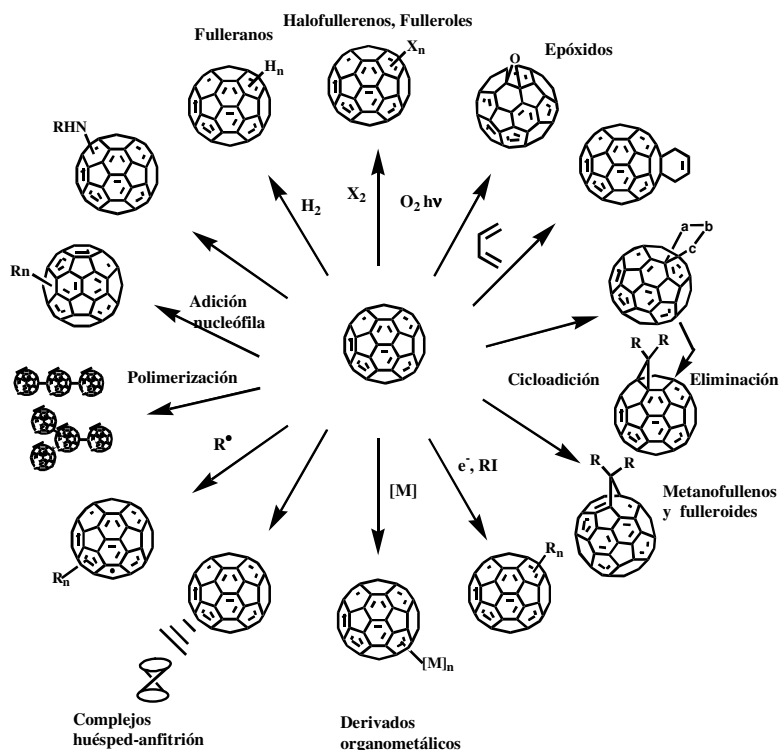


Figura 8. Espectro de absorción del estado fundamental (línea continua), espectro de absorción transitorio del estado excitado singlete (línea continua) y espectro de absorción transitorio del estado excitado triplete (línea discontinua) en tolueno desoxigenado: a) Derivado *N*-metilfulleropirrolidina y b) C_{60} .

Por tanto, podemos decir que el [60]fullereno presenta interesantes propiedades físicas y químicas que resultan especialmente interesantes para la preparación de dispositivos electrónicos, y en particular para su aplicación en sistemas fotosintéticos artificiales.¹⁷

1.1.2. REACTIVIDAD

La mayor parte de la química de fullerenos se ha llevado a cabo con el C₆₀, al ser éste el fullereno más simétrico y abundante. No obstante, los trabajos realizados con C₇₀, junto con algunos experimentos aislados con C₇₆ y C₈₄, ponen de manifiesto un comportamiento similar.



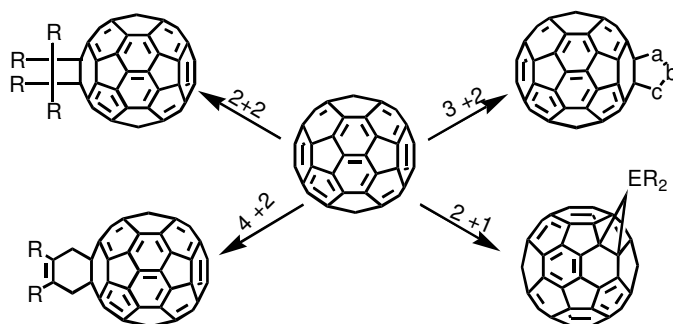
Esquema 2

¹⁷ a) N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas, I. Pérez, *Chem. Rev.*, 98, (1998), 2527; b) H. Imahori, Y. Sakata, *Eur. J. Org. Chem.*, (1999), 2445; c) D.M. Guldi, *Chem. Commun.*, (2000), 321.

Los fullerenos se comportan como poliolefinas deficientes en electrones y no como compuestos “superaromáticos” como se consideró inicialmente;¹⁸ sus átomos de carbono son cuaternarios por lo que sobre ellos no se pueden llevar a cabo las reacciones características de compuestos aromáticos. Así, la funcionalización del fullereno ha dado lugar a un gran número de derivados.¹⁹

En el Esquema 2 se recogen las principales transformaciones químicas que pueden llevarse a cabo sobre el C₆₀. De éstas, destacamos las reacciones de adición ya que están especialmente favorecidas, debido a que la transformación de los átomos de carbono sp^2 a sp^3 supone una reducción de la tensión existente en la estructura.

Dentro de este tipo de reacciones, las más importantes son las reacciones de cicloadición (Esquema 3).



Esquema 3

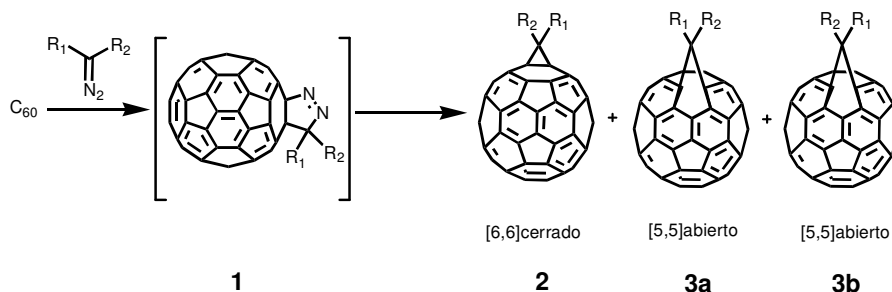
Los sistemas [60]fullereno que se presentan en esta memoria han sido sintetizados mediante cicloadiciones 1,3-dipolares, que constituyen uno de los métodos más eficaces y versátiles para derivatizar los fullerenos.^{19c,20} Aunque se

¹⁸ N. Matsuzawa, D.A. Dixon, T. Fuknuaga, *J. Phys. Chem.*, 96, (1992), 7594.

¹⁹ a) F. Diederich, C. Thilgen, *Science*, 271, (1996), 317; b) M. Prato, *J. Mater. Chem.*, 7, (1997), 1097; c) M. Prato, M. Maggini, *Acc. Chem. Res.*, 31, (1998), 519; d) F. Diederich, M. Gómez-López, *Chem. Soc. Rev.*, 28, (1999), 263; e) A. Hirsch, *Top. Curr. Chem.*, (1999), 199; f) J.L. Segura, N. Martín, *Chem. Soc. Rev.*, 29, (2000), 13; g) R. Taylor, *Synlett*, (2000), 776.

²⁰ a) A. Padwa en *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, John-Wiley & Sons, New York, (1994); b) M. Ohno, A. Yashiro, S. Eguchi, *Synlett*, (1996), 815; c) C.K.F. Shen, H. Yu, C.G. Juo,

han descrito numerosas reacciones de cicloadición 1,3-dipolares al C_{60} , probablemente unas de las más estudiadas son aquellas en las que se obtienen metanofullerenos y fulleroideos a partir de diazocompuestos (Esquema 4).²¹



Esquema 4

Este tipo de reacciones fue descubierto por Wudl y col., y se basa en el comportamiento del fullereno como 1,3-dipolarófilo. El diazocompuesto se adiciona inicialmente mediante una cicloadición 1,3-dipolar al C_{60} dando lugar a la pirazolina intermedia **1** que extruye térmicamente N_2 , dando lugar a la formación del metanofullereno.

En todos los casos el intermedio **1** evoluciona al metanofullereno con estructura [6,6] cerrada (**2**) y a su isómero [5,6] abierto (**3**), que a su vez puede presentar dos isómeros en el caso de diazocompuestos del tipo $R_1R_2CN_2$, según R_1 esté sobre un anillo pentagonal o sobre un anillo hexagonal. Se ha comprobado que el isómero [5,6] abierto, denominado también fulleroide, es el producto de control cinético y puede evolucionar al isómero [6,6]cerrado, producto

K.M. Chien, G.R. Her, T.Y. Lunch, *Chem. Eur. J.*, 3, (1997), 744; d) J. Zhou, A. Rieker, T. Grösser, A. Skiebe, A. Hirsch, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1997), 1; e) V. Nair, D. Sethumadhavan, K.C. Sheela, G.K. Eigendorf, *Tetrahedron Lett.*, 40, (1999), 5087; f) Y. Shi, L. Gan, X. Wei, S. Jin, S. Zhang, F. Meng, Z. Wang, C. Yan, *Org. Lett.*, 2, (2000), 667; g) Y. Rio, J.F. Nicoud, J.L. Rehspringer, J.F. Nierengarten, *Tetrahedron Lett.*, 41, (2000), 10207; h) A. Zoleo, A.L. Maniero, M. Prato, M.G. Severin, L.C. Brunel, K. Kordatos, M. Brustolon, *J. Phys. Chem. A*, 104, (2000), 9853; i) M. Cases, M. Durán, J. Mestres, N. Martín, M. Sola, *J. Org. Chem.*, 66, (2001), 433.

²¹ F. Wudl, A. Hirsch, K.C. Khemani, T. Suzuki, P.M. Allemand, A. Koch, H. Ecket, G. Srdanov, H. Webb, *Fullerenes: Synthesis, Properties And Chemistry of Large Carbon Cluster*, ACS Symposium Series 468, American Chemical Society, G.S. Hammond, V.S. Kuck, Eds., Washington, D.C., (1992), 161.

termodinámicamente más estable, por calefacción en tolueno, *o*-diclorobenceno (ODCB) u otros disolventes.

Sin embargo, Zhu y col.²² han llevado a cabo la síntesis de un nuevo derivado de C₆₀ para el que el fulleroide con estructura [5,6]abierta, resulta ser el isómero termodinámicamente más estable. Parece, por tanto, que la mayor o menor estabilidad de ambos isómeros depende de la estructura del correspondiente derivado.

Han sido descritos en la literatura una gran cantidad de fullerenos con puente metano.²³ Así, un ejemplo interesante es el que describen Wudl y col.²⁴ que con el fin de evaluar las propiedades fisiológicas y farmacológicas de los metanofullerenos, han sintetizado un derivado soluble en agua (**4**), que actúa como inhibidor de enzimas HIV.

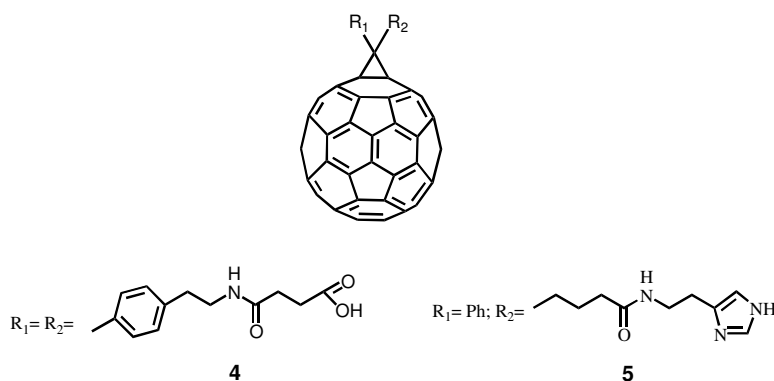


Figura 9

Este resultado motivó la síntesis de otros metanofullerenos solubles en agua,²⁵ para estudiar sus propiedades biológicas, y así los ensayos preliminares del derivado **5** demuestran que este compuesto es tan activo como el anterior.²⁶

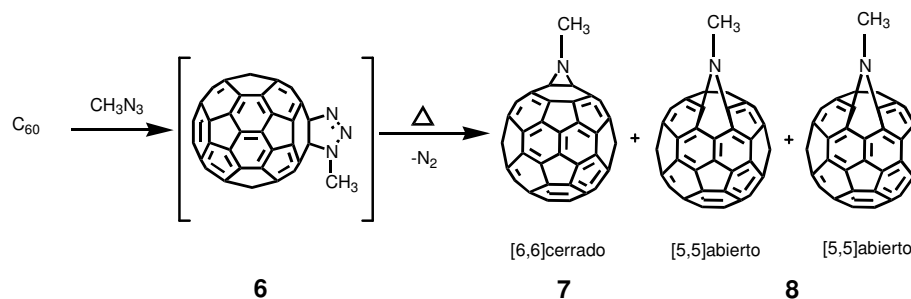
²² C.C. Zhu, Y. Xu, Q. Liu, D.B. Zhu, *J. Org. Chem.*, 62, (1997), 1996.

²³ a) T. Ohno, N. Martín, B. Knight, F. Wudl, T. Suzuki, H. Yu, *J. Org. Chem.*, 61, (1996), 1306; b) R. Pellicciari, D. Annibali, G. Constantino, M. Marinozi, B. Natalini, *Synlett.*, (1997), 1196; c) R.V. Bensasson, E. Bienvenüe, C. Fabre, J.-M. Janot, E.J. Land, S. Learch, V. Leboulle, A. Rassat, S. Roux, P. Seta, *Chem. Eur. J.*, 4, (1998), 270; d) M.W.J. Beulen, L. Echegoyen, *Chem. Commun.*, (2000), 1065.

²⁴ M. Kesharavz-K, B. Knight, R.C. Haddon, F. Wudl, *Tetrahedron*, 52, (1996), 5149.

²⁵ C. Toniolo, A. Bianco, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, M. Marastoni, R. Tomatis, S. Spisani, G. Palú, E.D. Blair, *J. Med. Chem.*, 37, (1994), 5149.

Cases y col.,^{20j} mediante cálculos teóricos, estudiaron el mecanismo de reacción de la adición de alquil azidas a [60]fullereno (Esquema 5), y los resultados mostraron que el camino de menor energía en el proceso de adición daba lugar a una triazolina intermedia estable [6,6] cerrada (**6**). Esta estabilidad quedó confirmada al aislar este intermedio bajo condiciones suaves.²⁷



Esquema 5

También han sido ampliamente estudiados otros derivados de [60]fullereno, como son los sistemas pirrolidino [3',4':1,2][60]fullereno. El procedimiento más versátil y utilizado para la obtención de estos compuestos es la reacción entre iluros de azometino y C_{60} .²⁸ Se han descrito numerosos métodos sintéticos para generar iluros de azometino, como son: la apertura de aziridinas,²⁹ la fotorreacción de C_{60} con trietilamina³⁰ y la reacción con iminas.³¹

No obstante el procedimiento más ampliamente utilizado para generar iluros de azometino es el denominado "método de descarboxilación oxidativa", que

²⁶ J.C. Hummelen, B.W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, *J. Org. Chem.*, 60, (1995), 532.

²⁷ A. Hirsch, *Acc. Chem. Res.*, 32, (1999), 795.

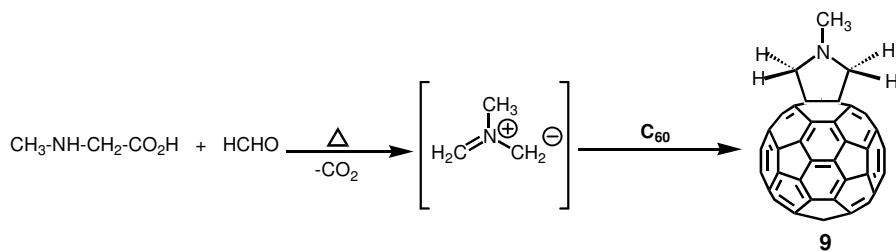
²⁸ a) F. Novello, M. Prato, T. da Tos, M. de Amici, A. Bianco, C. Toniolo, M. Maggini, *Chem. Commun.*, (1996), 903; b) A. Bianco, M. Maggini, G. Scorrano, C. Toniolo, G. Marconi, C. Villani, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, (1996), 4072; c) X. Tan, D.I. Schester, S.R. Wilson, *Tetrahedron Lett.*, 39, (1999), 4187; d) B. Illescas, J. Rifé, R.M. Ortuño, N. Martín, *J. Org. Chem.*, 65, (2000), 6246; e) T.D. Ros, M. Prato, V. Luchini, *J. Org. Chem.*, 65, (2000), 4289.

²⁹ a) M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, (1993), 9798; b) A. Hirsch, *The Chemistry of the fullerenes*, New York, Thieme Medical Publishers, Inc., (1994); c) J. Averung, J. Mattay, *Tetrahedron*, 52, (1996), 5407.

³⁰ K.F. Liou, C.H. Cheng, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1996), 1423.

³¹ S.H. Wu, W.Q. Sun, D.W. Zhang, L.H. Shu, H.M. Wu, J.F. Xu, X.F. Lao, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, (1998), 2733.

consiste en la generación *in situ* del 1,3-dipolo intermedio mediante descarboxilación de las sales de iminio que resultan de la condensación de aldehidos con aminoácidos^{19c,29a,32} (Esquema 6).

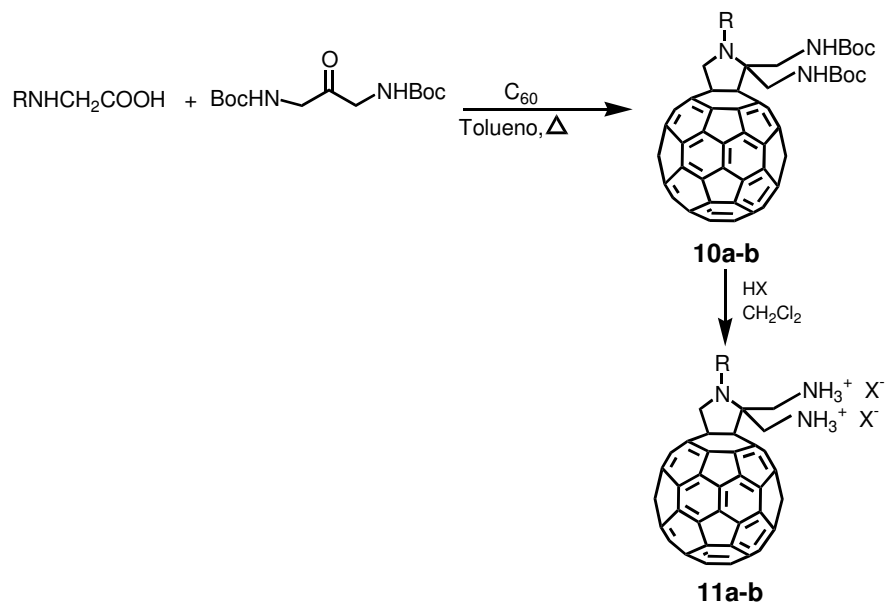


Esquema 6

Los sistemas pirrolidino[60]fullereno han sido utilizados en diferentes campos de la química. Así, para su aplicación en el campo de la química médica,³³ se han preparado fulleropirrolidinas solubles en agua, o modificadas con proteínas. Ya en 1993 se propuso el [60]fullereno como un inhibidor de la proteasa HIV.^{33a} Y más recientemente, se han preparado fulleropirrolidino derivados con dos grupos amonio situados sobre la superficie de la esfera del fullereno, que presentan una actividad importante anti-HIV (Esquema 7).^{33b}

³² a) M. Maggini, G. Scorrano, A. Bianco, C. Toniolo, R.P. Sijbesma, F. Wudl, M. Prato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1994), 305; b) M. Prato, M. Maggini, G. Scorrano, *Synth. Met.*, 77, (1996), 89.

³³ a) F. Wudl, S.H. Friedman, D.L. DeCamp, R.P. Sijbesma, G. Srdanov, G.L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, (1993), 6506; b) T. Da Ros, M. Prato, *Chem. Commun.*, (1999), 663; c) G.L. Marcorin, T. Da Ros, S. Castellano, G. Stefancich, I. Bonin, S. Miertus, M. Prato, *Org. Lett.*, 2, (2000), 3955; d) K. Kordatos, T. Da Ros, S. Bosi, E. Vázquez, M. Bergamin, C. Cusan, F. Pellarini, V. Tomberli, B. Baiti, D. Pantarotto, V. Georgakilas, G. Spalluto, M. Prato, *J. Org. Chem.*, 66, (2001), 4915.



X= Cl, CF₃COO

a: R= CH₃ **b:** R= CH₂CH₂ OCH₂ CH₂ OCH₂ CH₂OCH₃

Esquema 7

El HIV PR es la enzima clave en la maduración del HIV, cuyo sitio activo es una cavidad hidrofóbica, cilíndrica y abierta, con un diámetro en torno a 10 Å. En el interior de esta cavidad dos aminoácidos (aspartato 25 y 125) catalizan la hidrólisis del sustrato, de modo que, con la inhibición de la actividad del aspartato, se suprimiría la duplicación del ciclo viral. Así, los grupos amonio estratégicamente situados sobre la esfera del C₆₀ en los derivados sintetizados (**11a-b**), interaccionan con los grupos –COOH de los aminoácidos de la enzima mediante puentes de hidrógeno, inhibiendo su actividad (Figura 10).

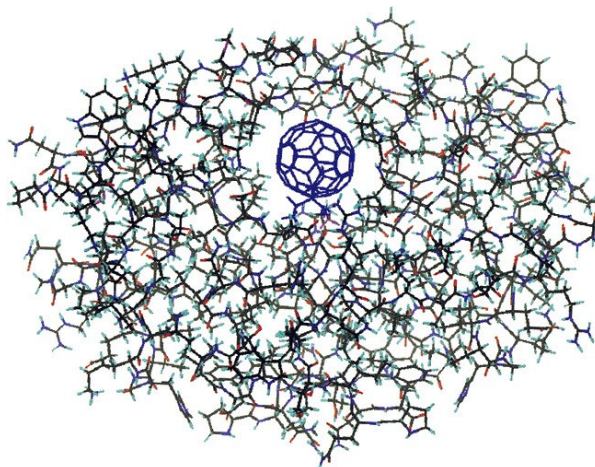


Figura 10. Acomodación del derivado **11a** en la cavidad de la enzima HIV PR.

También se han incorporado fulleropirrolidinas a polímeros³⁴ dando lugar a derivados con mayor solubilidad en disolventes orgánicos que el propio C₆₀, permitiendo, de este modo, obtener materiales más homogéneos. Así, por ejemplo, se ha llevado a cabo la preparación de macromoléculas de C₆₀ con cadenas de poliestireno (Figura 11).^{34b}

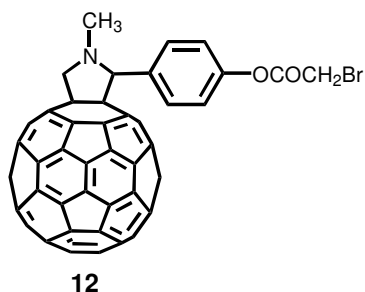
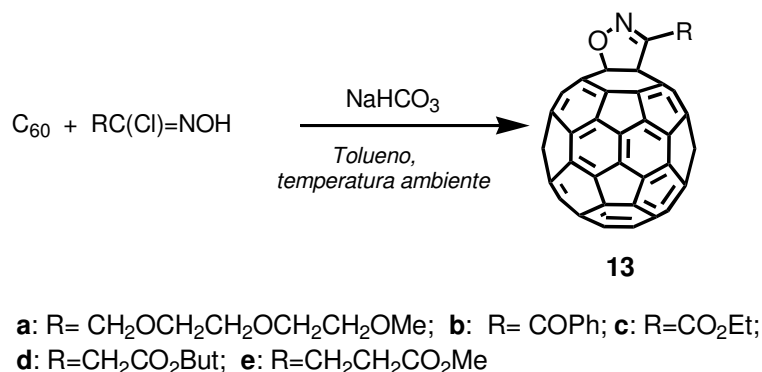


Figura 11. Fulleropirrolidina incorporada en polímeros.

³⁴ a) G. Agostini, C. Corvaja, M. Maggini, L. Pasimeni, M. Prato, *J. Phys. Chem.*, 100, (1996), 13416; b) P. Zhou, G.Q. Chen, C.Z. Li, F.S. Du, Z.C. Li, F.M. Li, *Chem. Commun.*, (2000), 797.

Adicionando otra clase de 1,3-dipolos al [60]fullereno, como son los óxidos de nitrilo, se obtienen los isoxazolino derivados.³⁵ Las propiedades de estos derivados han sido menos estudiadas que los sistemas anteriormente descritos, y serán objeto de estudio en este trabajo.

Coincidiendo con el desarrollo de esta memoria, Irngartinger y col.³⁶ han sintetizado varios derivados isoxazolinofullerenos (Esquema 8), y han estudiado los efectos de los sustituyentes en el proceso de transferencia electrónica como veremos posteriormente.



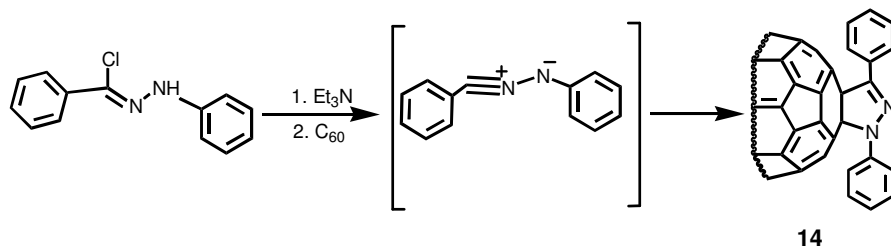
Esquema 8

Como ya se ha indicado, las cicloadiciones 1,3-dipolares constituyen una herramienta muy versátil para preparar derivados de fullereno, sin embargo, la funcionalización del C₆₀ con dipolos 1,3-nitrilimina para dar lugar a la formación de pirazolinofullerenos ha sido escasamente utilizada.³⁷

³⁵ a) M.S. Meier, M. Poplawska, *J. Org. Chem.*, 58, (1993), 4524; b) M.S. Meier, M. Poplawska, *Tetrahedron*, 52, (1996), 5043; c) T. Da Ros, M. Prato, F. Novello, M. Maggini, M. de Amici, C. De Micheli, *Chem. Commun.*, (1997), 60; d) H. Irngartinger, A. Weber, T. Escher, P.W. Fettel, F. Gassner, *Eur. J. Org. Chem.*, (1999), 2087; e) H. Irngartinger, A. Weber, T. Oeser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 38, (1999), 1279; f) T. Da Ros, M. Prato, V. Luchini, *J. Org. Chem.*, 65, (2000), 4289; g) H. Irngartinger, A. Weber, T. Escher, *Eur. J. Org. Chem.*, (2000), 1647; h) A. Yashiro, Y. Nishida, K. Kobayasi, M. Ohno, *Synlett*, (2000), 361.

³⁶ H. Irngartinger, P.W. Fettel, T. Escher, P. Tinnefeld, S. Nord, M. Sauer, *Eur. J. Org. Chem.*, (2000), 455.

³⁷ a) S. Muthu, P. Maruthamutu, R. Ragunathan, P.R. Vasudeva, C.K. Mathews, *Tetrahedron Lett.*, 35, (1994), 1763; b) Y. Matsubara, H. Yada, S. Nagase, Z. Yoshida, *J.*



Esquema 9

Las propiedades electrónicas del derivado **14** fueron estudiadas por Matsubara y col.,^{37b} que encontraron algunas evidencias de transferencia de carga intramolecular en derivados 1,3-difenil-2-pirazolina unidos a C_{60} (Esquema 9) como estudiaremos con detenimiento en el capítulo 3 de esta memoria.

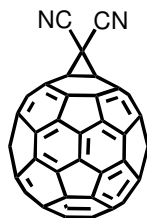
En la actualidad, uno de los principales objetivos en la química de fullerenos es la modificación de las propiedades electrónicas de éstos derivados.^{15b} Como ya se ha comentado en esta memoria, el C_{60} es un buen aceptor electrónico, tal y como muestran los experimentos de voltamperometría cíclica, donde se puede observar la presencia de seis ondas de reducción. Durante la evolución de la química de fullerenos se ha demostrado que es factible la modificación de las propiedades de sus derivados. Sin embargo, la mayoría de los derivados de C_{60} sintetizados presentan una peor capacidad aceptora que el [60]fullereno,³⁸ e intentos de mejorar la afinidad electrónica del C_{60} han conducido solamente a éxitos parciales.^{20d,39}

En este sentido, Wudl y col. han sintetizado el derivado de fullereno **15** (Figura 12),²⁴ que presenta un primer potencial de reducción 156 mV más positivo que el propio C_{60} .

Org. Chem., 60, (1995), 5372; c) Y. Matsubara, H. Muraoka, H. Yada, Z. Yoshida, *Chem. Lett.*, (1996), 373.

³⁸ a) T. Suzuki, Q. Li, K.C. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarsson, *Science*, 254, (1991), 1186; b) L. Echegoyen, M.A. Herranz, *Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties*, Cap. 9, Ed. D.M. Guldi, N. Martín, (2002), 267.

³⁹ T. Suzuki, Y. Maruyana, T. Akasaka, W. Ando, K. Kobayashi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, (1994), 1359.

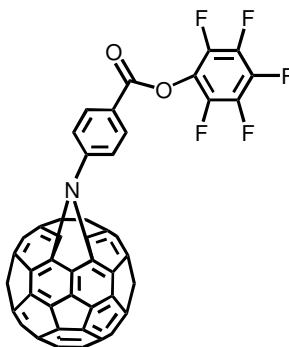


15

Figura 12

Este autor ha realizado también la síntesis de heterofullerenos,⁴⁰ consiguiendo una mejora en la capacidad electroaceptora del C₆₀.

Otro ejemplo donde se observa un aumento de electronegatividad en relación al C₆₀, es el aminoderivado **16** (Figura 13), cuya primera reducción reversible es 48 mV más positiva que el propio fullereno.^{20d}



16

Figura 13

Debido a la alta electronegatividad del flúor, los derivados multifluorados del C₆₀ muestran las mayores afinidades descritas para derivados de fullereno, con potenciales de reducción desde 1.35 a 1.57 V más positivos que el correspondiente fullereno de partida.⁴¹

⁴⁰ J.C. Hummelen, B. Knight, J. Pavlovich, R. González, F. Wudl, *Science*, 269, (1995), 1554.

⁴¹ a) F. Zhou, G.J. Van Berkel, B.T. Donovan, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, (1994), 5485; b) N. Liu, H. Touhara, Y. Morio, D. Komichi, F. Okino, S. Kawasaki, *J. Electrochem. Soc.*, 143, (1996), 214.

Prato y col.⁴² han descrito la síntesis y propiedades electroquímicas de una serie de sales de pirrolidinio (Figura 14), que muestran mejores propiedades electroceptoras que el C₆₀, así como de los pirrolidinoderivados de partida. Los autores atribuyen este comportamiento a los efectos inductivos que ejercen los heteroátomos presentes en la molécula sobre la esfera del fullereno.

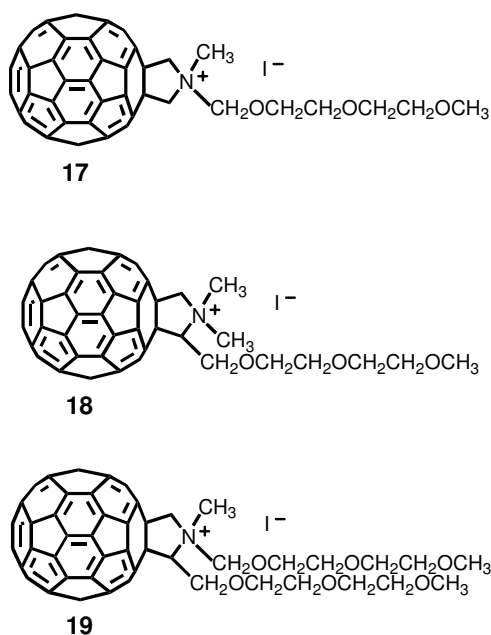


Figura 14

Es importante destacar que mediante la mejora de las propiedades electroceptoras del C₆₀, se consigue un comportamiento más eficiente de los fulleroderivados en procesos de transferencia de carga,⁴³ ya que tiene lugar un aumento del valor de la constante de velocidad que controla el proceso de separación de cargas (k_{sc}) en varios órdenes de magnitud,⁴⁴ aspecto que estudiaremos con detenimiento a continuación.

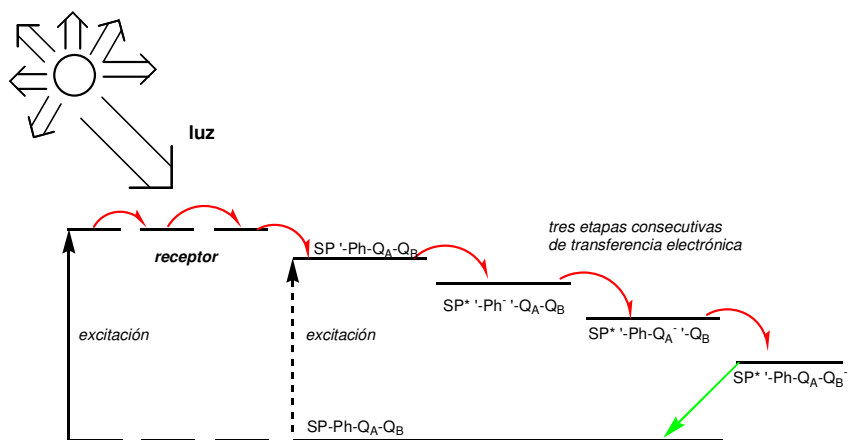
⁴² M. Prato, T. Da Ros, M. Carano, P. Ceroni, F. Paolucci, S. Bofia; *J. Am. Chem. Soc.*, 120, (1998), 11645.

⁴³ K. Hasharoni, M. Keshavarz-K, A. Sastre, R. González, C. Bellavia-Lund, Y. Greenwald, T. Swager, F. Wudl, A. Heeger, *J. Phys. Chem.*, 107, (1997), 2308.

⁴⁴ R.A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta*, 811, (1985), 265.

1.1.3. PROCESOS DE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA EN DERIVADOS DE C_{60}

La transferencia electrónica fotoinducida ha atraído una considerable atención durante estos últimos años, debido a su importancia en procesos químicos y bioquímicos. Constituye uno de los procesos básicos en la fotosíntesis de las plantas, que utilizan la luz solar para producir energía química (Esquema 10).



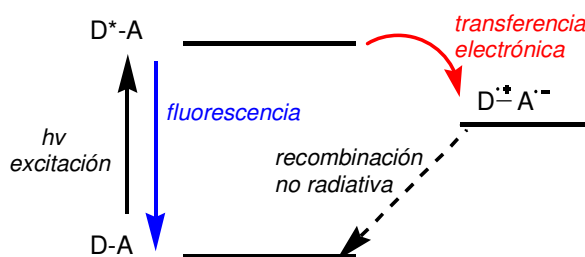
Esquema 10

De este modo, la fotosíntesis comienza con la excitación de las moléculas de clorofila, seguida de una serie de transferencias electrónicas (TE) que dan lugar a la generación de un estado de separación de cargas (SC). Los electrones separados son utilizados para reducir diferentes especies que darán lugar finalmente, a la obtención de azúcares. El estudio de este proceso en sistemas artificiales bien definidos, nos permite estudiar la química fundamental y los mecanismos de reacción de los procesos biológicos responsables de la mayor parte de la energía elaborada en la naturaleza.

La absorción de luz por díadas dador-aceptor (D-A) da lugar a la formación de un estado excitado singlete, el cual, puede desactivarse volviendo al estado fundamental emitiendo luz (fluorescencia) o puede, mediante un proceso de

transferencia electrónica, dar lugar al estado de separación de cargas ($D^{\bullet+}-A^{\bullet-}$) que será una especie dipolar.

El estado de transferencia de carga creado puede experimentar diferentes procesos, entre los cuales se encuentra una simple recombinación de carga, que ocurre mediante un proceso no radiativo, conduciéndole al estado inicial (Esquema 11). La longitud de onda de emisión de fluorescencia es muy dependiente de la polaridad del medio en el que se encuentre. Un medio polar estabiliza el estado de separación de cargas, reduciendo su energía, y por esto se desplaza la emisión hacia el rojo, con respecto a la luz emitida en un medio apolar.



Esquema 11

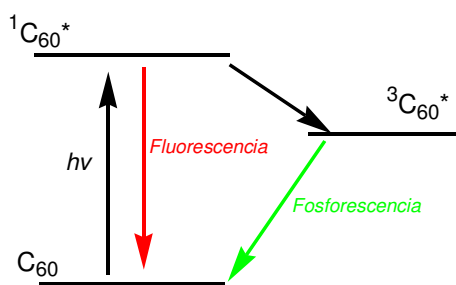
La formación de la especie con separación de cargas está en competencia directa con los procesos radiativos y no radiativos que pueden experimentar los estados excitados. El proceso de transferencia electrónica puede ser considerado, por tanto, como un camino extra de desactivación del estado singlete excitado.

Los fullerenos están caracterizados por presentar unos niveles electrónicos excitados bajos. Así, los estados excitados singlete ($^1C_{60}^*$) y triplete ($^3C_{60}^*$) más bajos del C_{60} están localizados a 1.7⁴⁵ y 1.5⁴⁶ eV sobre el estado fundamental, respectivamente. El estado excitado $^1C_{60}^*$ se desactiva parcialmente al estado fundamental mediante un proceso radiativo dando lugar a la emisión de

⁴⁵S.P. Sibley, S.M. Argentine, A.H. Francais, *Chem. Phys. Lett.*, 188, (1992), 187.

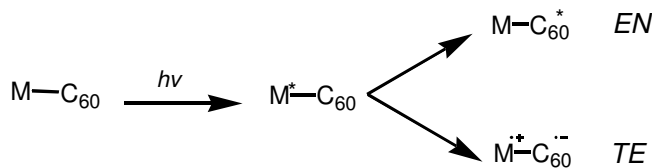
⁴⁶R.R. Hung, J.J. Grabonsi, *J. Phys. Chem.*, 95, (1991), 6073.

fluorescencia alrededor de 700 nm.^{45,47} Sin embargo, el principal camino de desactivación es un cruce intersistémico para dar $^3\text{C}_{60}^*$ (Esquema 12).⁴⁶



Esquema 12

El hecho de que los fullerenos sean buenos aceptores y al mismo tiempo presenten bajos niveles electrónicos, tiene importantes consecuencias en fotoquímica. Así, la excitación de una molécula M en presencia de fullereno (los dos fragmentos pueden estar unidos covalentemente o no) puede dar lugar, en principio, a dos procesos competitivos: transferencia electrónica (TE) o transferencia de energía (EN) (Esquema 13).



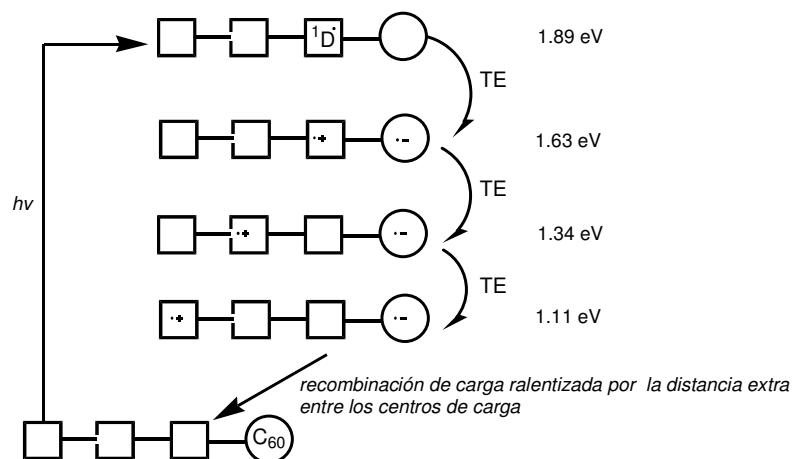
Esquema 13

Un similar esquema competitivo tendría lugar cuando la excitación estuviese dirigida hacia la unidad de fullereno, en presencia de un electrodador que exhibiera niveles electrónicos excitados menores que aquellos que presenta el fullereno.

En sistemas dador- C_{60} en los que los dos cromóforos están separados por distancias cortas, normalmente tiene lugar un rápido proceso de transferencia

⁴⁷ a) D.H. Kim, M.Y. Lee, Y.D. Suth, S.K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, (1992), 4429; b) Y.P. Sun, P. Wang, N.B. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, (1993), 6378.

electrónica, en exclusión del proceso de transferencia de energía, generándose el estado de separación de cargas en un alto rendimiento cuántico. La prolongación del estado de separación de cargas se consigue imitando el “salto electrónico” característico de la fotosíntesis, donde se forma un eficiente estado de separación de cargas desde la unidad dadora y se retarda la recombinación de carga. Una aproximación general, sería aquella que incluye la creación de un gradiente redox entre el dador (D) y el aceptor (A) mediante la inserción adicional de moléculas electroactivas entre D y A. Esta estrategia, que ha sido utilizada en sistemas D-A que contienen fullerenos,⁴⁸ hace posible que se creen especies en las que el estado de separación de cargas se forme a distancias donde, de otro modo, el proceso de transferencia de energía sería el preferido (Esquema 14).



Esquema 14. Transferencia de electrones para prolongar el tiempo de vida de los estados de separación de cargas en un sistema D-A. Valores de energía para una tétrada porfirina- C_{60} .^{48a}

La teoría de Marcus predice la dependencia parabólica de las velocidades de los procesos de transferencia electrónica sobre los cambios de energía libre de las reacciones.⁴⁹ De acuerdo con esta teoría, la constante de velocidad del proceso de transferencia electrónica vendría expresada por la Ecuación 1, donde

⁴⁸ a) D. Gust, T.A. Moore, A.L. Moore, D. Kuciauskas, P.A. Liddell, B.D. Halbert, *Photochem, Photobiol. B*, 43, (1998), 209; b) H. Imahori, D.M. Guldi, K. Tamaki, Y. Yoshida, C. Luo, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, (2001), 6617.

⁴⁹ R.A. Marcus, *Angew. Chem.*, 32, (1993), 1111.

V es el acoplamiento electrónico entre dador y aceptor que depende de la distancia de separación entre ambos y de la naturaleza de los espaciadores que intervienen, $-\Delta G$ es la diferencia de energía libre entre reactivos y productos, λ es la energía de reorganización, T la temperatura absoluta, h la constante de Plank y k_B la constante de Boltzman.

$$K_{TE} = (4\pi^3/h^2\lambda k_B T)^{1/2} V^2 \exp[(-\Delta G + \lambda)^2/4\lambda k_B T]$$

Ecuación 1

Idealmente, la constante de velocidad de una transferencia electrónica aumenta primero con el aumento de energía libre, y estaríamos en la “región normal” de la parábola de Marcus ($-\Delta G^0 < \lambda$). Cuando la energía libre llega a ser de la misma magnitud que la energía de reorganización ($-\Delta G^0 \sim \lambda$), la velocidad de la reacción estaría gobernada mayoritariamente por el acoplamiento electrónico entre dador y aceptor (V). Una vez pasado el máximo termodinámico, entraríamos en la región más exotérmica ($-\Delta G^0 > \lambda$), en la cual un aumento de la energía libre resultaría en una menor velocidad del proceso y estaríamos en la denominada “región invertida de Marcus” (Figura 15).

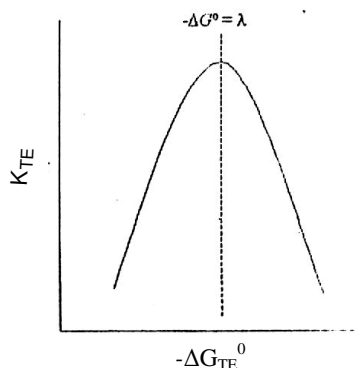


Figura 15. Parábola de Marcus para procesos de transferencia electrónica.

Por tanto, la variación de λ y de V serían la llave para modular el aspecto y el máximo de la parábola de Marcus. Así, en principio, sistemas dador-aceptor con pequeños valores de λ , dan lugar a procesos de transferencia electrónica más rápidos y disminuyen la velocidad del proceso de recombinación de carga.

Los procesos de fotosíntesis están caracterizados por una energía de reorganización extremadamente pequeña ($\lambda = \sim 0.3$ eV).⁴⁹ Esto es esencial para lograr una transferencia electrónica ultrarrápida y retardar la recombinación de carga. Sería muy interesante poder imitar artificialmente el comportamiento de la fotosíntesis natural, sin embargo, los valores más bajos de λ que han sido descritos hasta ahora son todavía significativamente mayores que el valor del sistema fotosintético natural.

Sin embargo, se han sintetizado sistemas dador-aceptor basados en fullerenos cuyos valores de energía de reorganización (λ) son notablemente más pequeños (0.48 y 0.6 eV)⁵⁰ comparados con otros modelos artificiales. Por tanto el máximo termodinámico ($-\Delta G^0 \sim \lambda$) y el acceso a la “región invertida” de Marcus ($-\Delta G^0 > \lambda$), deberían producirse con relativa facilidad.

Después de estas consideraciones, podemos concluir que las propiedades electroceptoras que presentan los fullerenos, junto con la baja energía de reorganización, son indicios claros de la utilidad de estas moléculas para el estudio de procesos de transferencia electrónica fotoinducida. Así, el diseño y la preparación de díadas que unen grupos fuertemente electrodadores a la superficie de los fullerenos, constituye una aproximación muy válida a la fotosíntesis natural que permite la transformación de energía solar en energía química.

1.1.3.1. MÉTODOS PARA EL ESTUDIO DE LOS PROCESOS FOTOFÍSICOS EN DERIVADOS DE C₆₀

Aunque hay una gran variedad de modos posibles para estudiar la fotoexcitación de sistemas dador-aceptor que contienen fullerenos, los métodos experimentales que demuestran la existencia de interacciones dador-aceptor serían fundamentalmente los siguientes:

-Espectroscopia Ultravioleta-visible (UV-vis)

⁵⁰ a) D.M. Guldi, P. Neta, K.D. Asmus, *J. Phys. Chem.*, 98, (1994), 4617; b) M. Iwaqui, S. Kumazaki, K. Yoshihara, T. Erabi, S. Itoh, *J. Phys. Chem.*, 100, (1996), 10802; c) D.M. Guldi, K.D. Asmus, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, (1997), 5744.

La espectroscopia UV-vis constituye un método sencillo para la determinación de la presencia de interacciones electrónicas en estado fundamental, entre las moléculas que forman el sistema.

El espectro UV-vis de sistemas D-A, en los que el cromóforo se encuentra covalentemente unido al C₆₀, sería en principio, la superposición de los espectros de los dos fragmentos que forman el sistema por separado. Sin embargo, se han descrito algunos casos donde se observa la aparición de una nueva banda, que además se desplaza hacia el rojo en presencia de disolventes polares, indicando la existencia de interacciones en el estado fundamental, entre los sistemas π de las moléculas que componen el sistema.⁵¹

-Espectroscopia de RMN

Espectroscopia de ¹H-RMN y ¹³C-RMN. La resonancia magnética nuclear puede ser una herramienta útil en la determinación de interacciones en el estado fundamental de sistemas D-A. La aromaticidad del fullereno genera corrientes de anillo que pueden influir en los desplazamientos químicos de los protones cercanos a la esfera del C₆₀. Así, se han descrito ejemplos donde se observa el apantallamiento de los hidrógenos de los cromóforos porfirínicos más próximos a la esfera de fullereno.⁵² La misma interacción puede causar desplazamientos en ¹³C-RMN.

Espectroscopia de ³He-RMN. Saunders y col.⁵³ fueron los primeros autores en describir la incorporación de átomos de gases nobles en el interior de fullerenos. En el caso del helio, el isótopo ³He presenta un spin nuclear y puede ser estudiado por RMN. En los últimos años, se ha comprobado que la espectroscopia de ³He-RMN constituye una herramienta importante en el estudio de derivados de fullereno,⁵⁴ y es conocido que el núcleo de ³He se ve fuertemente

⁵¹ a) D.M. Guldi, C. Luo, T.D. Ros, M. Prato, E. Dietel, A. Hirsch, *Chem. Commun.*, (2000), 375; b) H. Imahori, N.V. Tkachenko, V. Vehmanen, K. Tamaki, H. Lemmetyinen, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A*, 105, (2001), 1750.

⁵² D. Gust, P.A. Liddell, J.P. Sumida, A.N. McPerson, L. Noss, G.R. Seely, K.N. Clark, A.L. Moore, T.A. Moore, *Photochem. Photobiol.*, 60, (1994), 537.

⁵³ M.Saunders, H.A. Jimenez-Vazquez, R.J. Cross, S. Mroczkowski, M.L. Gross, D.E. Gibblin, R.J. Poreda, *J. Am. Chem.Soc.*, 116, (1994), 2193.

⁵⁴ a) M.Saunders, H.A. Jimenez-Vazquez, R.J. Cross, S. Mroczkowski, D.I. Freedberg, F.A.L. Anet, *Nature*, 367, (1994), 256; b) M.Saunders, H.A. Jimenez-Vazquez, R.J. Cross, S.

afectado por la sustitución sobre la esfera de fullereno. De este modo, las interacciones π - π afectarían al campo magnético en el interior del fullereno y desplazarían la resonancia del ^3He a campos más altos.⁵⁵

-Espectroscopia de fluorescencia

Como ya se ha comentado anteriormente, mientras que el estado excitado singlete $^1\text{C}_{60}^*$ pasa al estado excitado triplete $^3\text{C}_{60}^*$ mediante un cruce intersistémico, se puede observar una banda de fluorescencia alrededor de 700 nm como consecuencia de la desactivación del $^1\text{C}_{60}^*$ al estado singlete fundamental, con un tiempo de desactivación de 1.2 μs .^{16,47b} Si se excita selectivamente la molécula de fullereno en presencia de un dador no fluorescente, la activación de un proceso de transferencia electrónica o de transferencia de energía causaría una desactivación de la fluorescencia del fullereno.⁵⁶

-Espectroscopia de IR-próximo/sensibilización del oxígeno singlete

Mientras que en medio desgasificado, el estado excitado triplete $^3\text{C}_{60}^*$ se desactiva lentamente al estado fundamental mediante un proceso no radiativo, en medio oxigenado el $^3\text{C}_{60}^*$ se desactiva rápida y eficientemente por la formación de $^1\text{O}_2$ a partir de $^3\text{O}_2$. De modo que utilizando un espectrómetro de IR ultrasensible, la generación del oxígeno singlete puede detectarse mediante la medida de la desactivación de su emisión de fosforescencia a 1268 nm.⁵⁷ Por tanto, la formación del singlete oxígeno es un indicio claro para mostrar, tanto la presencia como la proporción de fullereno triplete en la fotoexcitación de sistemas D-A.

-Voltametría cíclica y de pulso diferencial

Mroczkowski, D.I. Freedberg, F.A.L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, (1994), 3621; c) M.Saunders, H.A. Jimenez-Vazquez, R. Shimshi, A. Khong, *Science*, 271, (1996), 1693.

⁵⁵ P. Cheng, S.R. Wilson, D.I. Schuster, *Chem. Commun.*, (1999), 89.

⁵⁶a) D. Kuciauskas, S. Lin, G.R. Seely, A.L. Moore, T.A. Moore, D. Gust, T. Drovetskaya, C.A. Reed, P.D.W. Boyd, *J. Phys. Chem*, 100, (1996), 15926; b) D.M. Guldi, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, (1997), 974.

⁵⁷ A.U. Khan, M. Kasha, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 76, (1979), 6047.

A través de las técnicas de voltametría cíclica y de pulso diferencial es posible obtener los valores de la energía libre para el proceso de separación de cargas ($\Delta G_{\text{TE(SC)}}^0$) y para la recombinación de carga ($\Delta G_{\text{TE(RC)}}^0$). Sometiendo al compuesto en disolución con el correspondiente electrolito a un determinado voltaje, obtenemos las medidas de los potenciales de oxidación (para las moléculas dadoras) y de los potenciales de reducción (para las moléculasceptoras). De modo que, introduciendo estos valores en las siguientes expresiones⁵⁸ (Ecuación 2 y Ecuación 3) se pueden obtener los valores para las energías libres de separación de cargas (SC) y de recombinación de carga (RC).

$$-\Delta G_{\text{TE(RC)}}^0 = e[E_{\text{ox}}^0(D^+/D) + E_{\text{red}}^0(A/A^-)]$$

Ecuación 2

$$-\Delta G_{\text{TE(SC)}}^0 = \Delta E_{0-0} + \Delta G_{\text{TE(RC)}}^0$$

Ecuación 3

-Espectroscopia de absorción con resolución temporal

Esta técnica se emplea para la medida de las cinéticas de la población y desactivación de los estados de separación de cargas que siguen a un pulso de excitación inicial. Después de la excitación inicial de un sistema dador-aceptor, al tener lugar un proceso de transferencia electrónica, se genera el estado de separación de cargas y la banda de absorción del C_{60} radical que se observa a 1000 nm crece gradualmente. Por otro lado, se observará la disminución de la absorción correspondiente al proceso de recombinación de carga. Así, a partir de estos datos, se puede determinar el tiempo de vida del estado de separación de cargas.

También es posible observar las absorciones correspondientes a otras especies generadas bajo la excitación del sistema, como por ejemplo, las bandas correspondientes a los radicales catiónicos formados en el estado de separación

⁵⁸ H. Imahori, K. Tamaki, D.M. Guldi, C. Luo, M. Fujitsuka, O. Ito, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, (2001), 2607.

de cargas. Además, no sólo es posible medir los tiempos de vida de estas especies, sino que también es posible discernir la secuencia cronológica que tiene lugar después de la fotoexcitación.

1.1.3.2. COMPLEJOS DADOR-ACEPTOR BASADOS EN C_{60}

1.1.3.2.1. TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA INTERMOLECULAR

Martín y col.^{17a} han resumido los trabajos descritos sobre la formación de complejos de transferencia de carga entre el [60]fullereno y una gran variedad de electrodadores como, tetratífulvalenos, ferroceno y cobaltoceno.

También Guldi y Kamat⁵⁹ han revisado los procesos de fotorreducción de C_{60} , mostrando que la transferencia electrónica, así como la velocidad de desactivación, están relacionadas con el potencial de ionización del dador.

1.1.3.2.2. TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA INTRAMOLECULAR

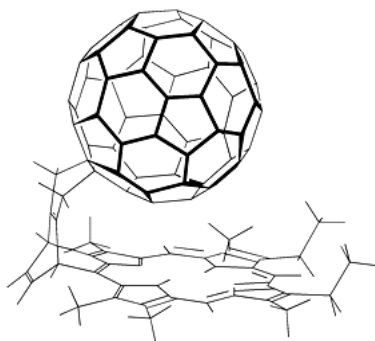
Se han descrito una gran cantidad de trabajos sobre la transferencia electrónica fotoinducida en sistemas D-A, donde los fullerenos se encuentran covalentemente unidos a las moléculas dadoras, mediante varios tipos de espaciadores, flexibles, rígidos y semirígidos, como estudiaremos con más detenimiento a continuación. Y es interesante señalar la fuerte dependencia de la velocidad del proceso de transferencia electrónica con la polaridad del disolvente, con la distancia dador-aceptor, así como con la topología molecular.⁶⁰ Estos factores, fundamentalmente la polaridad del disolvente, son cruciales en la competición entre los procesos de transferencia electrónica y transferencia de energía. De modo que a mayor polaridad del disolvente, mayor estabilización del estado de separación de cargas, facilitando la transferencia electrónica, que es el proceso objeto de nuestro estudio.

Gust y col.,^{56b} describieron el primer ejemplo de un sistema basado en C_{60} (**20**) en el que el proceso de recombinación de carga era significativamente más

⁵⁹ D.M. Guldi, P.V. Kamat, *Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology*, John Wiley & Sons, Inc. New York, (2000), 225.

⁶⁰ D.M. Guldi, C. Luo, M. Prato, A. Troisi, F. Zerbetto, M. Scheloske, E. Dietel, W. Bauer, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, (2001), 9166.

lento que el de separación de cargas (Figura 16). Este trabajo pionero provocó la síntesis de un gran número de díadas dador-aceptor basadas en C_{60} integrando una variedad de moléculas electrodadoras mediante enlaces covalentes.^{17a,61}



20

Figura 16

En 1996, Nakamura y col.⁶² observaron que se producía una drástica disminución de la intensidad de emisión en el espectro de fluorescencia del derivado de fullereno **21**, cuando aumentaba la polaridad del disolvente utilizado (Figura 17), lo que podría ser debido a una transferencia electrónica intramolecular desde el estado singlete (S_1) del fragmento dimetilamino (DMA) al estado singlete (S_1) de C_{60} (Esquema 15).

⁶¹ a) D.M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.*, 31, (2002), 22.

⁶² Y. Nakamura, T. Minova, Y. Hayashida, S. Tobita, H. Shizuka, J. Nishimura, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92, (1996), 377.

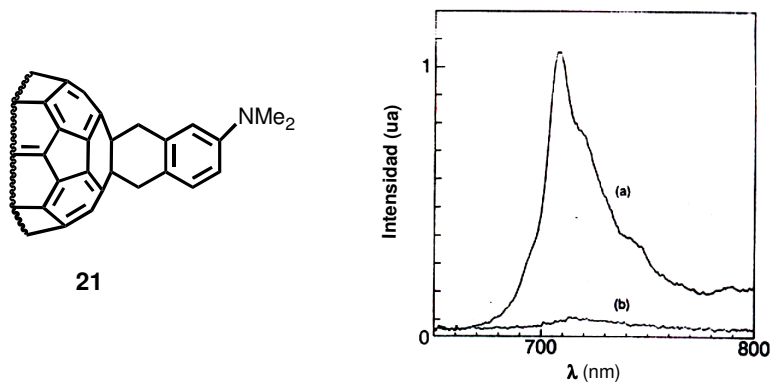
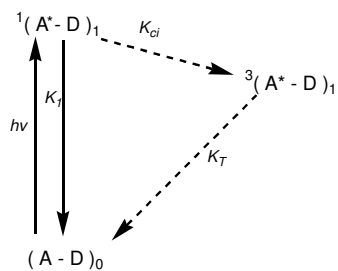
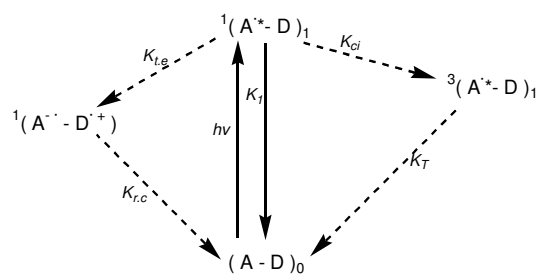


Figura 17. Espectro de fluorescencia, a temperatura ambiente, para el compuesto **21** : (a) ciclohexano y (b) benzonitrilo.

(a) en ciclohexano



(b) en benzonitrilo



Esquema 15. Procesos de relajación en el estado excitado de **21** en (a) ciclohexano y (b) benzonitrilo.

Otro tipo de díadas Dador-Aceptor basadas en C₆₀ que se han descrito a partir de cicloadiciones (1,3) dipolares, son los siguientes metanofullerenos que utilizan también

como fragmento dador el grupo *N,N*-dimetilamino (**22-26**).⁶³ Los resultados del estudio de las propiedades fotofísicas de estos derivados, muestran que tiene lugar un proceso de transferencia electrónica desde el fragmento dador al fullereno, y que la transferencia electrónica depende del número de grupos dadores presentes en la esfera del C₆₀.

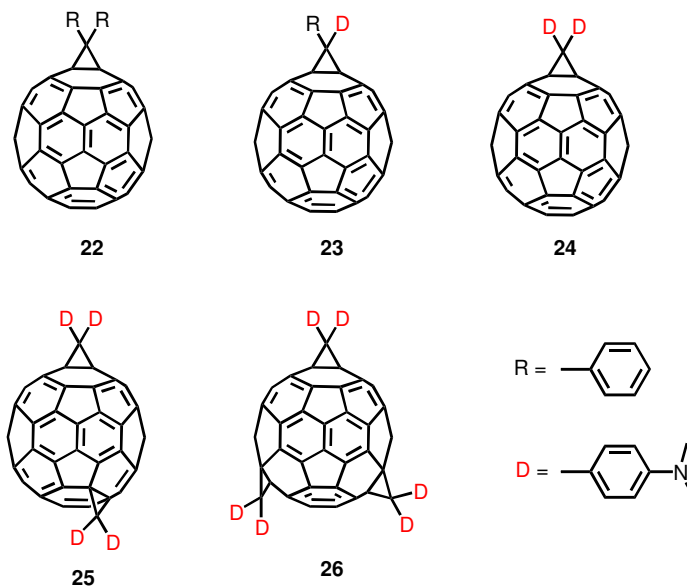


Figura 18

En el espectro de Uv-vis de los derivados **22-26** se puede observar la aparición de una banda alrededor de 450-550 nm, cuya intensidad de absorción, como muestra la Figura 19, aumenta según aumenta el número de grupos dadores que se encuentran presentes en la molécula.

⁶³ Y.P. Sun, Weijie Huang, R. Guduru, R.B. Martín, *Chem. Phys. Lett.*, 353, (2002), 353.

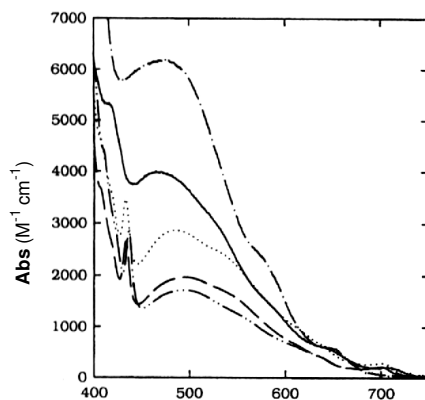


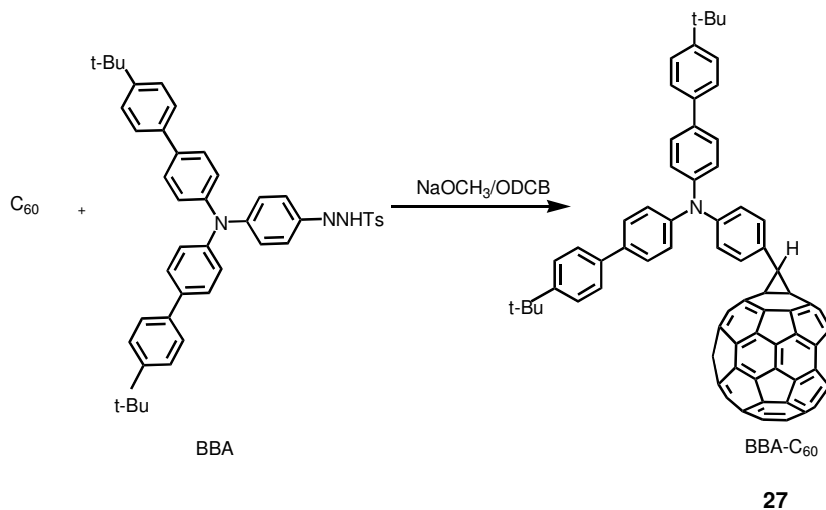
Figura 19. Espectro de absorción de **22** en CS_2 (---) y **23** (- · -), **24**(· · ·), **25** (-) y **26** (- - -) en tolueno.

Está bien establecido en la literatura que las propiedades de absorción de metano- C_{60} derivados monofuncionalizados son independientes de los grupos funcionales presentes en el compuesto.⁶⁴ Por lo tanto, las diferencias observadas en la intensidad de absorción de estos compuestos indicarían que tienen lugar algún tipo de interacción electrónica entre la esfera de fullereno y los fragmentos dadores, pudiéndose atribuir a la presencia de un proceso de transferencia de carga en estado fundamental.⁶⁵

Además, en los espectros de fluorescencia de los compuestos **22-26** se puede observar la dependencia existente entre la intensidad de fluorescencia del máximo observado en torno a 700 nm, y la polaridad del disolvente. Cuando el disolvente utilizado es diclorometano, que es el disolvente más polar, la fluorescencia es nula. Una vez que se acidifica la muestra añadiendo ácido trifluoroacético (TFA), se observa un aumento de la intensidad de fluorescencia como consecuencia de la protonación de los grupos amino, y por tanto la incapacidad de sus funciones dadoras.

⁶⁴ a) Y.P. Sun, J.E. Riggs, Z. Guo, H.W. Rollins, en: J. Shinar, Z.V. Vardeny, Z.H. Kafafi (Eds.), *Optical and Electronic Properties of Fullerenes and Fullerenes-Based Materials*, Marcel Dekker, New York, 1999, 63; b) Y.P. Sun, R. Guduru, G.E. Lawson, J.E. Mullins, Z. Guo, J. Quinlan, C.E. Bunker, J.R. Gord, *J. Phys. Chem. A*, 104, (2000), 4625.

⁶⁵ C.S. Foote, en: J.R. Heitz, K.R. Downum (Eds.), *Light-Activated Pest Control*, ACS Symp. Ser., 616, (1995), 17.



También Ohno y col.⁶⁶ han descrito el estudio de las propiedades fotofísicas de un metanofullereno (**27**) que incorpora como sustituyente dador un derivado del grupo anilinio (Esquema 16).

Estos autores han atribuido la presencia de la banda de absorción en torno a 470 nm, a una interacción de transferencia de carga intramolecular entre la molécula de C₆₀ y el sustituyente donador, que en este caso es un derivado de triarilamina (bis(4'-*tert*-butilbifenil-4-il)anilina, BBA) (Figura 20). Las triarilaminas son uno de los dadores electrónicos más fuertes y resultan interesantes para la síntesis de polímeros conductores y de películas de transporte en dispositivos electroluminiscentes.⁶⁷

Como muestra la Figura 20, comparando el espectro de UV-vis de **27** y la triarilamina de partida (BBA), se comprueba que la banda ancha que se observa en torno a 500 nm muestra un importante efecto hipercrómico. Estos resultados justificarían la interacción de transferencia de carga intramolecular en estado fundamental, entre el C₆₀ y el fragmento dador.

⁶⁶ T. Ohno, K. Moriwaki, T. Miyata, *J. Org. Chem.*, 66, (2001), 3397.

⁶⁷ a) M. Ishikawa, M. Kawai, Y. Ohsawa, *Synth. Met.*, 40, (1995), 231; b) M.M. Wienk, R.A. Janssen, *Chem. Commun.*, (1996), 267; c) K.R. Stickley, T.D. Selby, S.C. Blackstock, *J. Org. Chem.*, 62, (1997), 448.

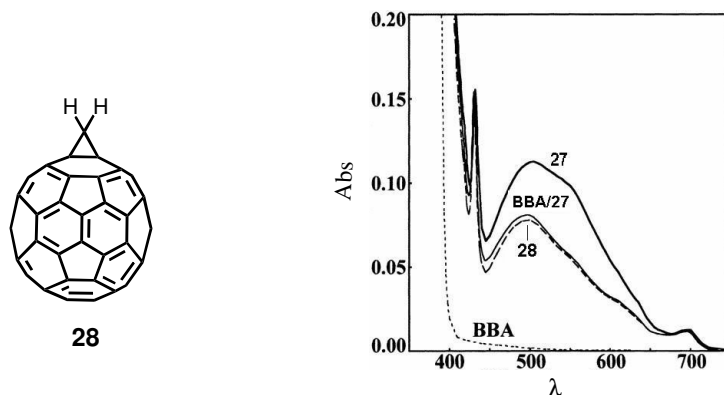


Figura 20. Espectro de absorción del compuesto tomado como referencia BBA (· · ·), **27** (-), **28** (- - -)(compuesto tomado como referencia) y una mezcla de BBA y **28** (- - -) en tolueno.

En cuanto a la presencia de fenómenos de transferencia electrónica en sistemas pirrolidino[60]fullereno, Verhoeven y col.⁶⁸ han descrito que los estados excitados (S_1 o T_1) de la fulleropirrolidina **9** se desactivan mediante un proceso de transferencia electrónica intramolecular fotoinducida.

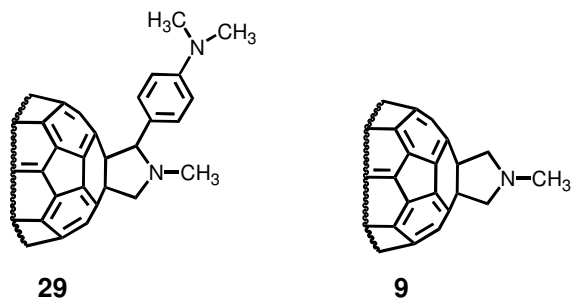


Figura 21

Una vez más, el dato fundamental que indica que la disminución de intensidad de fluorescencia implica la donación electrónica del sustituyente dador en la díada **29**, es que al adicionar ácido trifluoroacético (TFA) a la solución de la fulleropirrolidina en diclorometano, se produce un aumento en la intensidad de

⁶⁸ R. M. Williams, J. M. Zwier, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, (1995), 4093.

fluorescencia alcanzando los valores que presentan en disolventes no polares. La protonación de los átomos de nitrógeno, que tiene lugar al adicionar TFA, da lugar a un ligero desplazamiento hipocrómico de los máximos de absorción. Este desplazamiento y el aumento de intensidad de fluorescencia son reversibles cuando se adiciona una base, piridina, al medio.

El hecho de que el compuesto **9**, tomado como patrón, muestre fluorescencia en benzonitrilo, diclorometano, benceno y metilciclohexano, indica que el fragmento de pirrolidina que actúa como puente, no está implicado en la disminución de intensidad de fluorescencia del compuesto **29**.

El derivado **30** ha sido sintetizado y estudiado por Thomas y col.⁶⁹ Estos autores demuestran la existencia de un proceso de transferencia electrónica fotoinducida intramolecular desde el resto electrodonador anilinio al fullereno, mediante la observación de la disminución de la intensidad de fluorescencia del máximo observado en torno a 700 nm, comparando los espectros de la díada **30** con la fulleropirrolidina modelo **9**, anteriormente citada.

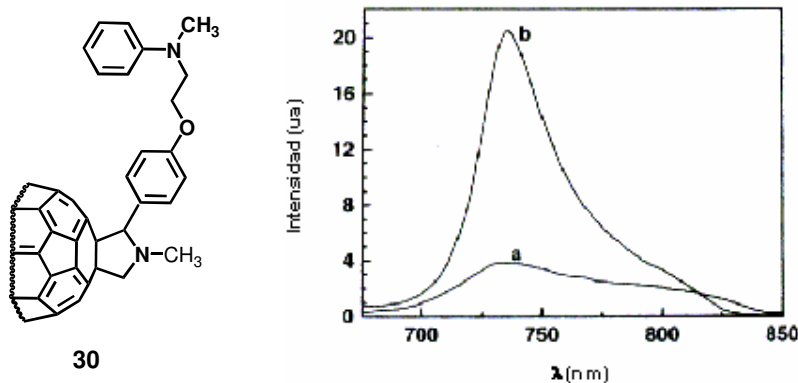


Figura 22. Espectro de emisión en tolueno de: (a) la díada **30** (b) el compuesto de referencia **9**.

⁶⁹ K.G. Thomas, V. Biju, D.M. Guldi, V.K. Prashant, M.V. George, *J. Phys. Chem. B*, 103, (1999), 8864.

Otro ejemplo interesante es el trabajo que Prato y col.^{56b} han realizado con la síntesis de varios sistemas pirrolidino C₆₀-ferroceno. Las moléculas dadora y aceptora se encuentran unidas mediante diferentes espaciadores, flexibles o rígidos insaturados, con el fin de estudiar cómo podían afectar las características de la cadena que conecta la fulleropirrolidina con el fragmento dador, en los procesos de transferencia electrónica (Figura 23).

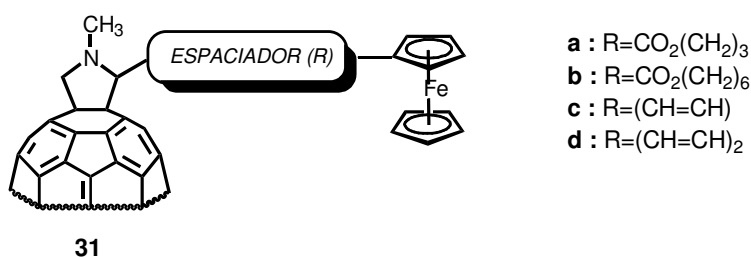
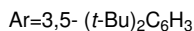
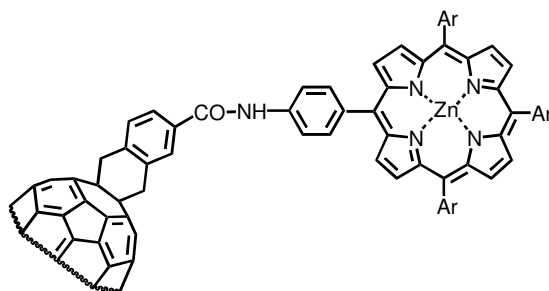


Figura 23

En estas díadas, dependiendo de la naturaleza del espaciador, se sugieren dos mecanismos diferentes de desactivación, mediante una transferencia electrónica a través de los enlaces que unen la molécula dadora y aceptora o mediante la formación de un excíplete transitorio intramolecular a través del espacio. El estudio detallado de sus espectros de fluorescencia sugiere que en las díadas **31c** y **31d**, que presentan espaciadores insaturados rígidos, sólo cabe la posibilidad de que tenga lugar el mecanismo de desactivación a través del enlace, debido a la falta de libertad de giro para cambios conformacionales. En los compuestos **31a** y **31b**, la posibilidad de un mecanismo a través del enlace puede excluirse ya que es energéticamente desfavorable, mientras que la naturaleza flexible del puente hidrocarbonado permitiría la transformación de un conformero lineal en un conformero doblado, y facilitar así, la interacción a través del espacio.

Las porfirinas constituyen, sin duda, uno de los grupos electrodadores más utilizados para formar díadas y se ha comprobado que los fullerenos combinados con porfirinas son componentes potenciales para la construcción de sistemas fotosintéticos, ya que el sistema de separación de carga intramolecular formado por estos compuestos puede imitar muy eficientemente el estado de separación de

carga fotosintético.^{61c, 70} Así, recientemente Imahori y col.^{51b} han sintetizado una díada porfirina-C₆₀ (Figura 24) cuyo par radicalico presenta un valor de energía de reorganización de $\lambda = 0.23 \pm 0.11$ eV, y constituye el valor más pequeño de λ obtenido hasta ahora comparando, tanto con sistemas previamente descritos porfirina-quinona (0.5-1.8 eV)⁷¹, como con otros sistemas dador-C₆₀ (p.e., $\lambda = 0.67$ eV para el sistema anilina-C₆₀⁶⁸ y $\lambda = 1.11$ eV para el sistema porfirina-C₆₀⁷²), y lo más importante, es que constituye un valor comparable al del centro de reacción fotosintética natural ($\lambda = 0.22 \pm 0.16$ eV). Este comportamiento puede ser atribuido a la presencia de los extensos sistemas π en los cuales los electrones se encuentran deslocalizados sobre la superficie tridimensional del derivado de fullereno, así como a la corta unión existente entre el fragmento de porfirina y el C₆₀.



32

Figura 24

⁷⁰ P.J. Bracher, D.I. Schuster, *Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties*, Cap. 6, Ed. D.M. Guldi, N. Martín, (2002), 162.

⁷¹ a) N.A. McPherson, P.A. Liddell, S. Lin, L. Noss, G.R. Seely, J.M. DeGraciano, A.L. Moore, T.A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, (1995), 7202; b) T. Häberle, J. Hirsch, F. Pölinger, H. Heitele, M.E. Michel-Beyerle, C. Ander, A. Döhling, C. Krieger, A. Rückemann, H. Staab, *J. Phys. Chem.*, 100, (1996), 18269; c) H. Tsue, H. Imahori, T. Kaneda, Y. Tanaka, T. Okada, K. Tamaki, Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, (2000), 2279.

⁷² T.D.M. Bell, T.A. Smith, K.P. Ghiggino, M.G. Ranasinge, M.J. Shephard, M.N. Paddon-Row, *Chem. Phys. Lett.*, 268, (1997), 223.

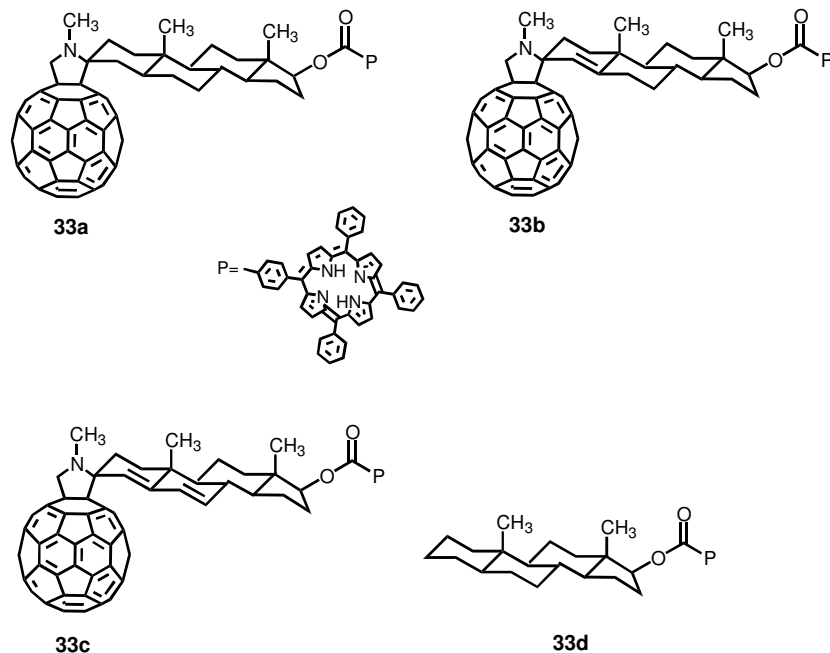


Figura 25

Schuster y col.⁷³ han estudiado el comportamiento de las díadas **33a-c**, en las cuales un sistema porfirínico se encuentra unido al C₆₀ por esteroides, de forma que, el fragmento dador y el aceptor están separados por un sistema rígido (Figura 25).

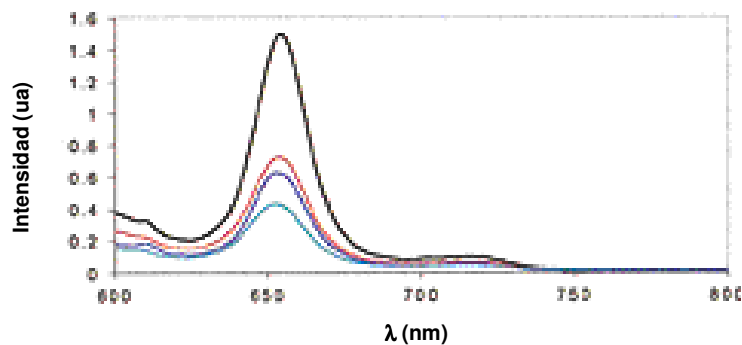


Figura 26. Espectro de fluorescencia de los compuestos **33a**(rojo), **33b**(azul), **33c**(verde) y fragmento de porfirina(negro), en benceno.

⁷³ a) D.I. Schuster, R. Wilson, R. Fong, *Organic Lett.*, 1 (5), (1999), 729; b) D.I. Schuster, R. Wilson, *J. Org. Chem.*, 66, (2001), 5449.

En el caso del espectro en cloroformo, que sería el disolvente más polar (Figura 27), se observa una disminución de la intensidad de fluorescencia ligeramente superior al caso anterior, de un 66%, 69% y 74% respectivamente, en relación a **33d**, lo que los autores atribuyen a una transferencia electrónica.

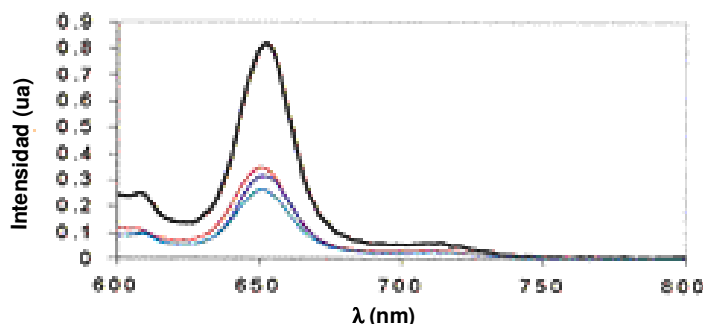


Figura 27. Espectro de fluorescencia de los compuestos **33a**(rojo), **33b**(azul) y **33c**(verde) en relación al compuesto de referencia **33d**(negro), en cloroformo.

Otro tipo de sistemas pirrolidino[60]fullereno que se han preparado son aquellos donde el fragmento pirrolidino se encuentra unido covalentemente a oligómeros conjugados como oligotienofo⁷⁴ y oligotienilvinileno.⁷⁵ Las propiedades físicas y químicas de los politiofenos y sus derivados ha sido extensamente estudiada en los últimos años.⁷⁶ En comparación con otros polímeros conjugados, los politiofenos presentan, además de una

⁷⁴ a) F. Effenberg, G. Grube, *Synthesis*, (1998), 1372; b) S. Knorr, A. Grupp, M. Mehring, F. Effenberg, G. Grube, *J. Chem. Phys.*, 110, (1999), 3502; c) T. Yamashiro, Y. Aso, T. Otsubo, H. Tang, Y. Harima, K. Yamashita, *Chem. Lett.*, (1999), 443; d) M. Fujitsuka, O. Ito, T. Yamashiro, Y. Aso, T. Otsubo, *J. Phys. Chem. A*, 104, (2000), 4876; e) D. Irayama, T. Yamashiro, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, H. Norieda, H. Imahori, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, (2000), 570; f) P.A. van Hal, J. Knol, B.M.W. Langeveld-Voss, J.S.C. Meskers, J.C. Humelen, R.A.J. Janssen, *J. Phys. Chem. A*, 104, (2000), 5974; g) P.A. van Hal, J. Knol, B.M.W. Langeveld-Voss, J.S.C. Meskers, J.C. Humelen, R.A.J. Janssen, *Synth. Met.*, 116, (2001), 123; h) M. Fujitsuka, K. Matsumoto, O. Ito, T. Yamashiro, Y. Aso, T. Otsubo, *Res. Chem. Intermed.*, 27, (2001), 73.

⁷⁵ S.G. Liu, L. Shu, J. Rivera, H. Liu, J.M. Raimundo, J. Roncali, A. Gorgues, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.*, 64, (1999), 4884.

⁷⁶ a) G. Schopf, G. Kossmahl, Polythiophenes-Electrically Conductive Polymers. *Adv. Polym. Sci.*, 129, (1997), 1; b) J. Roncali, *J. Chem. Rev.*, 97, (1997), 173; c) R.D. McCulloch, *Adv. Mater.*, 10, (1998), 93.

buena estabilidad medioambiental y versatilidad estructural, propiedades eléctricas y electroópticas muy interesantes.⁷⁷

Obara y col.⁷⁸ han descrito la síntesis y propiedades de una serie de díadas C₆₀-oligo (2,3)-tienilenacetilenos (Figura 28).

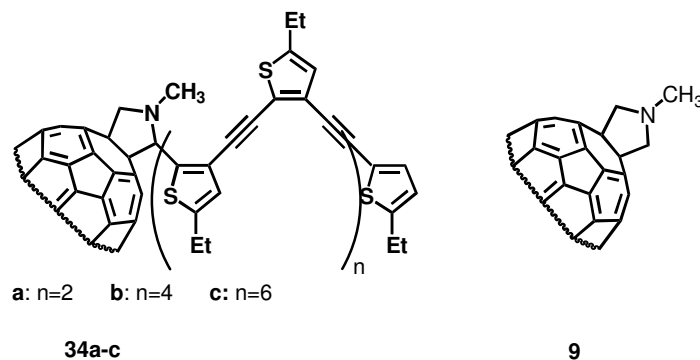


Figura 28

En los espectros de fluorescencia de los compuestos **34a-b** recogidos en tolueno y a una longitud de onda de excitación de 400 nm (Figura 29), se observó una importante disminución de la intensidad de la banda en torno a 500 nm (correspondiente al fragmento oligomérico), con respecto a los correspondientes oligómeros aislados. Este hecho justificaría la presencia de una eficiente transferencia electrónica y/o de energía intramolecular fotoinducida desde el oligómero a la molécula de C₆₀.

Considerando que a 400 nm, excitamos fundamentalmente el resto orgánico, la desactivación de la fluorescencia del oligómero (~500 nm) y la simultánea aparición de la emisión del fullereno (700-800 nm) son claras características de un proceso de transferencia de energía intramolecular del oligómero al C₆₀.

⁷⁷ a) M.R. Andersson, M. Berggren, O. Inganäs, G. Gustafsson, J.C. Gustafsson-Carlberg, D. Selse, T. Hjertberg, O. Wennerström, *Macromolecules*, 28, (1995), 7525; b) R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. Dos Santos, J.L. Brédas, M. Lögdlund, W.R. Salaneck, *Nature*, 397, (1999), 121.

⁷⁸ Y. Obara, K. Yakimiya, Y. Aso, T. Otsubo, *Tetrahedron Lett.*, 42, (2001), 6877.

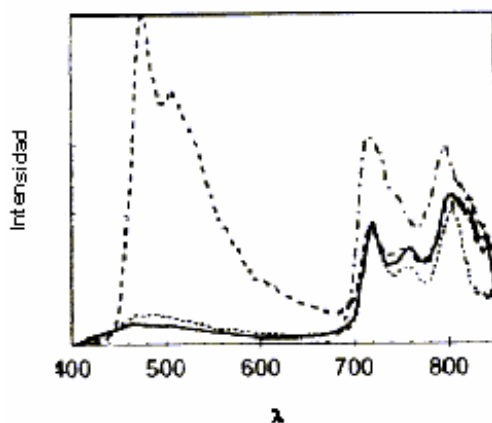


Figura 29. Espectro de fluorescencia de **34a**(—), **34b** (···), **34c**(- - -) y **9** (- · - ·) en tolueno, bajo excitación a 400 nm.

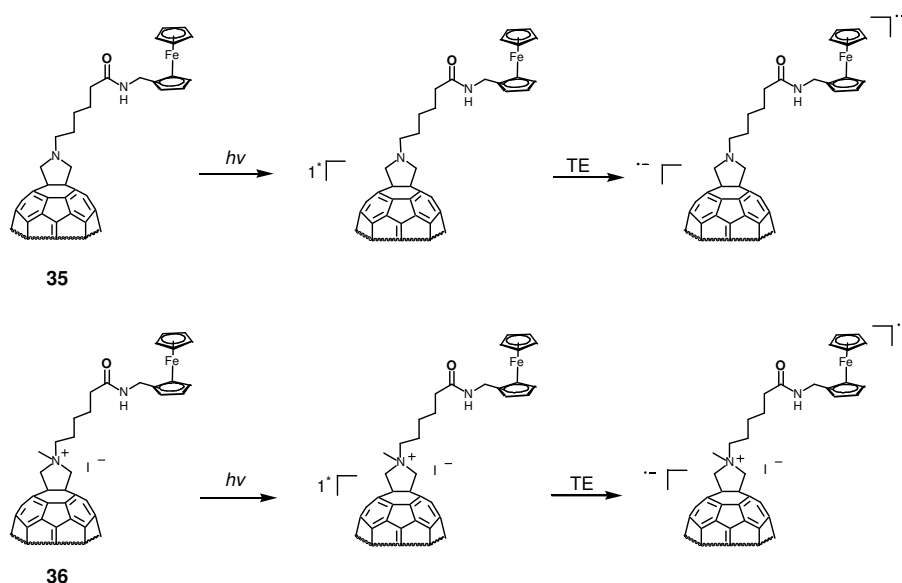
Por otro lado, los rendimientos cuánticos (Φ) de fluorescencia de los derivados **34a-c** son considerablemente bajos con respecto a la fulleropirrolidina **9** que se ha tomado de referencia [$\Phi_{34}/\Phi_{29} = 0.53$ para **34a**, 0.61 para **34b** y 0.65 para **34c**]. Este resultado sugiere que una transferencia electrónica intramolecular, en adición a la transferencia de energía, contribuye a la desactivación de la fluorescencia.

Estos autores atribuyen el comportamiento de este tipo de díadas a la disposición cerrada que presentan los dos cromóforos, ya que el fragmento oligomérico presenta una conformación enrollada que, además de facilitar la interacción a través del espacio entre ambos, estabiliza el estado de separación de cargas.

En la elaboración de sistemas donde tienen lugar procesos de transferencia electrónica intramolecular fotoinducida, una clase de derivados muy interesantes serían las sales de fulleropirrolidinio, que resultan ligeramente más fáciles de reducir que el C_{60} y mucho más fáciles de reducir que la mayoría de monoadductos.^{42,79}

⁷⁹ D.M. Guldi, H. Hungerbühler, K.D. Asmus, *J. Phys. Chem.*, 99, (1995), 13487.

Para el desarrollo de nuevos sistemas dador-aceptor, la utilización de sales de fulleropirrolidinio como aceptores presenta indudables ventajas frente a la utilización de fulleropirrolidinas.



Esquema 17

Así por ejemplo, si comparamos los caminos posibles de transferencia electrónica desde el estado excitado singlete en una díada fulleropirrolidina-ferroceno con la correspondiente sal de fulleropirrolidinio (Esquema 17), se observa que el proceso de separación de cargas es más rápido para la sal de pirrolidinio, y esto es debido a las mejores propiedades aceptoras que presentan este tipo de sistemas.^{16a}

Aunque los sistemas más estudiados en procesos de transferencia electrónica son los derivados pirrolidino[60]fullereno, también la cicloadición de óxidos de nitrilo a C_{60} se ha empleado para el estudio de interacciones de transferencia electrónica en la química del C_{60} . Así, un ejemplo interesante es el descrito recientemente por Irngartinger y col.³⁶ que han sintetizado, coincidiendo con el desarrollo de esta memoria, varios derivados isoxazolino-fullerenos (Figura 30).

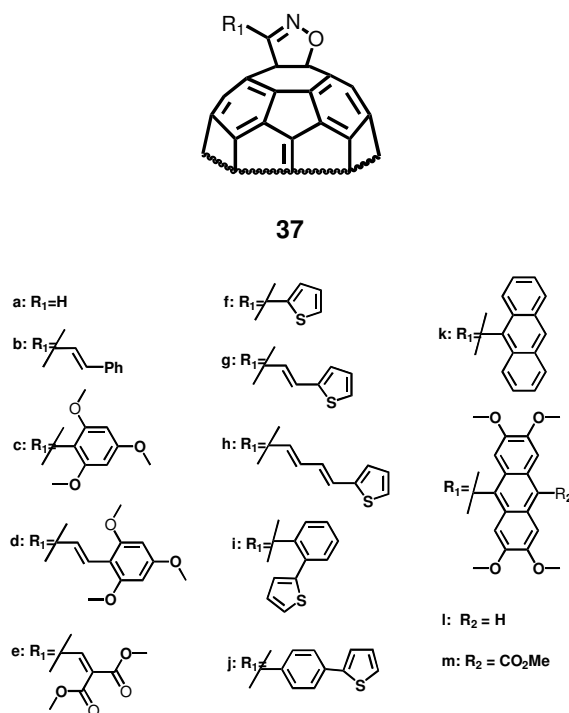


Figura 30

Estos autores han estudiado los efectos que ejercen los sustituyentes en el proceso de transferencia electrónica en los derivados preparados. Para ello, han recogido los espectros de fluorescencia de los compuestos **37a-m** en dos disolventes de diferente polaridad, como son el tolueno y el benzonitrilo. Los derivados sintetizados, se pueden dividir en aquellos que presentan mayores tiempos de vida media, donde la desactivación por fluorescencia no se ve afectada por la polaridad del disolvente (**37a-c**, **37e-g** y **37i-k**) y aquellos cuya desactivación se ve influenciada por la polaridad del medio (**37d**, **37h**, **37l**, y **37m**). Así, se justifica la influencia de la polaridad del disolvente mediante el estudio de la cinética de la fluorescencia de algunos cicloadductos, indicando que en disolventes polares se produce un camino de desactivación adicional del estado excitado S_1 .

De este modo, bajo la excitación del fragmento de fullereno, se puede atribuir la disminución de intensidad de la fluorescencia en benzonitrilo observada en algunos ejemplos, a un proceso de transferencia electrónica fotoinducida intramolecular entre el fullereno y los sustituyentes. Es decir, una transferencia electrónica del sustituyente dador al primer estado singlete excitado de la molécula del C_{60} , reduciendo el tiempo de vida del estado excitado. Y se observa que el proceso de transferencia electrónica en derivados de fullereno sustituidos por moléculas dadoras, puede ser controlado por las propiedades electrodadoras de los sustituyentes, así como por la estructura electrónica y/o la longitud entre los espaciadores utilizados.

Por otro lado, también en los derivados siguientes (**38** y **39**), donde dos átomos de nitrógeno se encuentran unidos directamente a la molécula de C_{60} (Figura 31), se produce un proceso de transferencia electrónica desde la unidad dadora a la molécula de fullereno,⁸⁰ que se demuestra en presencia de disolventes polares por la disminución de la intensidad de fluorescencia observada. Y esta desactivación puede eliminarse, como ya hemos comentado en otros casos, mediante la protonación de los grupos amino en la molécula de la díada de C_{60} añadiendo ácido trifluoroacético. Esto demuestra, que una vez más, el sustituyente dador es el responsable de la donación de electrones a la molécula de fullereno.

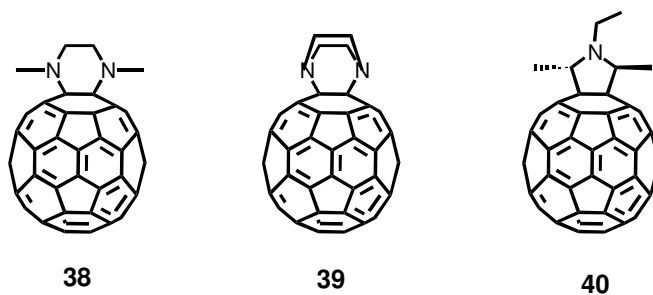


Figura 31

⁸⁰ Y.P. Sun, B. Ma, C.E. Bunker, *J. Phys. Chem. A*, 102, (1998), 7580.

Si se comparan los amino-derivados **38** y **39** con el derivado **40**, se observa que en este último no se produce una transferencia electrónica intramolecular. La diferencia en el comportamiento del estado fotoexcitado de las dos clases de derivados, puede ser explicada por las diferencias estructurales en los estados excitados singletes de los tres compuestos. Así, mediante cálculos semiempíricos, se comprueba que la distancia entre los átomos de nitrógeno y la esfera C_{60} para el derivado **40** es ligeramente mayor que para **38** y **39**, y por tanto los pares de electrones libres se encuentran más lejos de la superficie del fullereno. De este modo la transferencia electrónica intramolecular es más desfavorable en el caso de la fulleropirrolidina.

Otro tipo de estructuras derivadas de C_{60} son las tríadas. Son compuestos muy interesantes, ya que en el proceso de transferencia electrónica fotoinducida, la recombinación de carga compite con un segundo proceso de transferencia de carga intramolecular, dando lugar a la formación de estados de cargas separadas muy duraderos.

Existen diferentes opciones en el diseño de tríadas moleculares constituidas por múltiples unidades electroactivas (Figura 32).

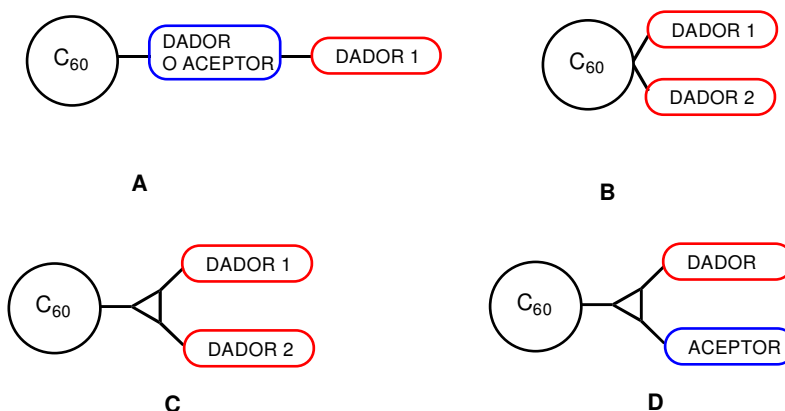
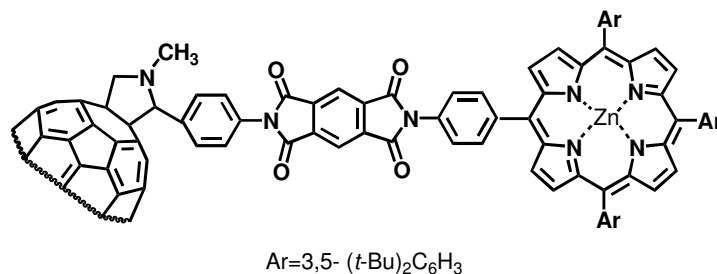


Figura 32

Se han descrito numerosos estudios de este tipo de derivados⁸¹, así por ejemplo, Imahori y col.⁸² sintetizaron y estudiaron las propiedades fotofísicas de tríadas del tipo Dador-Aceptor-Aceptor (Figura 33). Esta clase de sistemas muestran claramente la posibilidad de utilizar el C₆₀ para construir sistemas fotoiniciados con multietapas de transferencia electrónica, simulando la fotosíntesis natural, como células fotovoltaicas.^{17b}



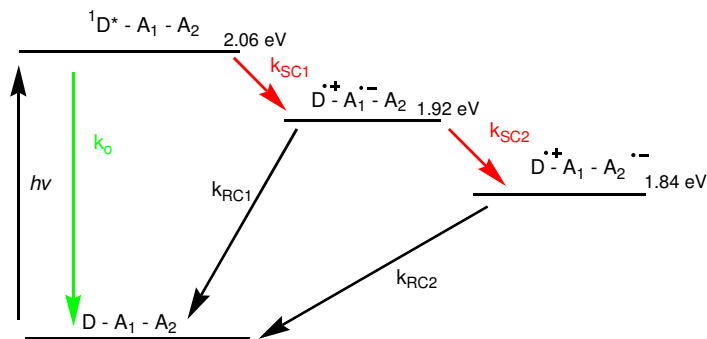
41

Figura 33

El estudio de las propiedades fotofísicas de este derivado, muestra que la transferencia electrónica fotoinducida que tiene lugar en el compuesto **41** se produce mediante dos etapas (Esquema 18): la inicial formación del estado de separación de carga D⁺-A₁⁻-A₂, seguido del desplazamiento de carga para dar lugar a la formación de D⁺-A₁-A₂⁻. Como la constante de recombinación de carga K_{RC1} es bastante mayor que la constante de separación de carga K_{SC2} , el intermedio D⁺-A₁-A₂⁻ no puede ser detectado.

⁸¹ a) D. Kuciauskas, P.A. Liddell, A.L. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, (1998), 10880; b) H. Imahori, H. Yamada, Y. Nishimura, Y. Sakata, *J. Phys. Chem. B*, 104, (2000), 2099; c) P.A. van Hal, R.A. J. Janssen, G. Lanzani, G. Cerullo, M. Zavelani-Rossi, S. De Silvestri, *Chem. Phys. Lett.*, 345, (2001), 33; d) D.M. Guldi, Ch. Luo, A. Swartz, M. Scheloske, A. Hirsch, *Chem. Commun.*, 12, (2001), 1066; e) H. Imahori, K. Tamaki, D.M. Guldi, Ch. Luo, M. Fujitsa, O. Ito, Y. Sakata, Sh. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, (2001), 2607; f) H. Imahori, H. Norieda, H. Yamada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, (2001), 100.

⁸² H. Imahori, K. Yamada, M. Hasegawa, S. Taniguchi, T. Okada, Y. Sakata, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36, (1997), 2626.



Esquema 18. Procesos de desactivación de la tríada **41**.

Recientemente Martín y col.⁸³ han sintetizado otro tipo de fulleropirrolidino derivados formados por un sistema fulleropirrolidino que incorpora dos unidades diferentes dadoras (**42**, **43a** y **43b**), o una unidad dadora y otra aceptora (**44** y **45**) (Figura 34).

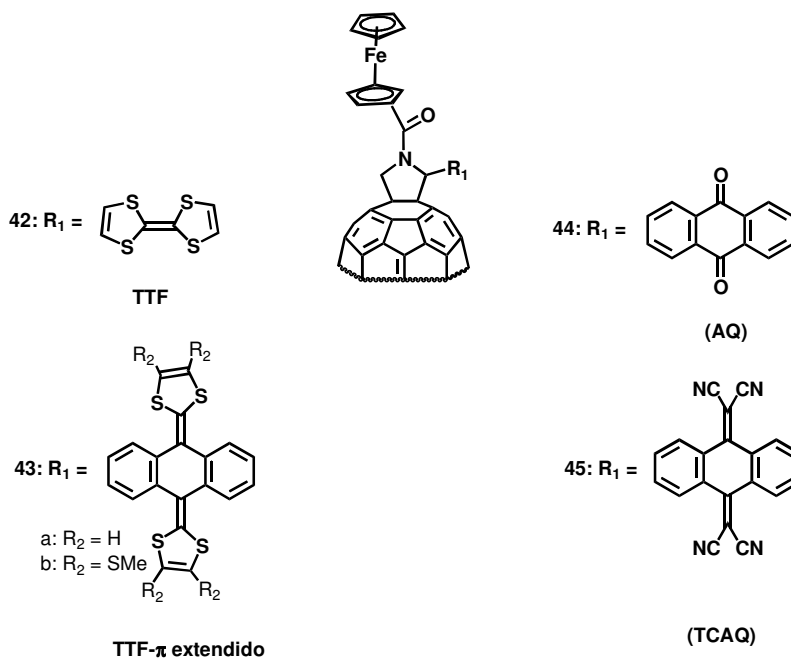


Figura 34

⁸³ M.A. Herranz, B. Illescas, N. Martín, *J. Org. Chem.*, 65, (2000), 5728.

Se midieron los espectros de emisión de estas tríadas en disolventes con polaridad muy distinta, observándose que en general, la utilización de disolventes más polares, como el benzonitrilo, conduce a una disminución del rendimiento cuántico de fluorescencia. Se comprueba de este modo, la importante dependencia de la polaridad del disolvente que presenta la desactivación del estado singlete excitado del C_{60} , en **42**, **43a-b**, **44** y **45**.

Finalmente, se muestra que en las tríadas **42** y **43a-b**, predomina la transferencia electrónica intramolecular desde el fragmento de TTF y TTF π -extendido al estado excitado singlete del fullereno, dando lugar a la formación del correspondiente par radicalico de cargas separadas, mientras que no se encontró ninguna transferencia electrónica alternativa desde la unidad de ferroceno.

Sin embargo en las tríadas **44** y **45**, el proceso de transferencia es bastante más pobre, ya que el tiempo de vida media del estado singlete en estos dos compuestos ($\tau_{44}=97$ ps, $\tau_{45}=111$ ps en benzonitrilo), son muy cercanos a que presenta la díada C_{60} -Ferroceno tomada como modelo ($R_1=H$; $\tau=105$ ps en benzonitrilo).

Por último resaltar, que en uno de los primeros estudios realizados en derivados de C_{60} donde un átomo de Nitrógeno se encuentra unido covalentemente a la molécula de fullereno, Yoshida y col.^{37b} prepararon el compuesto **46** mediante una cicloadición 1,3-dipolar.

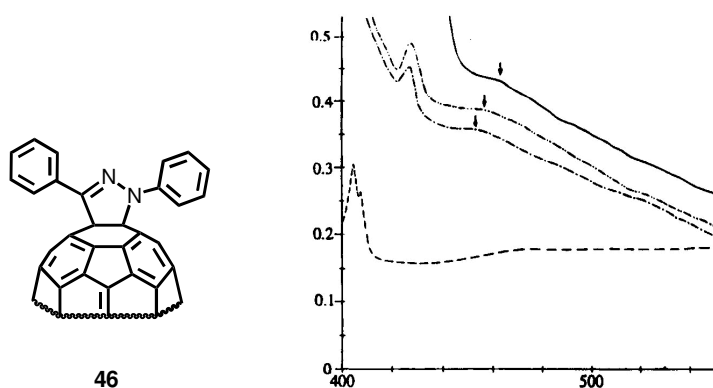
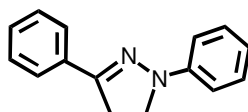


Figura 35. Espectro UV-vis del compuesto **46** en ciclohexano (- · - ·), diclorometano (- - -), sulfuro de carbono (—), y espectro de C_{60} en ciclohexano (- -).

Cuando estos autores compararon el espectro de ^1H -RMN del compuesto **46** con el que se obtiene para el derivado 1,3-difenil-2-pirazolina (**47**) (Figura 36), observaron un desplazamiento a campo más bajo para todas las señales correspondientes al derivado de fullereno **46**.



47

Figura 36. Compuesto tomado de referencia para los espectros de ^1H -RMN.

Este desplazamiento era más notable para los protones *orto* de los anillos de benceno, especialmente en el fragmento *N*-fenilo ($\Delta\delta$ 0.79), sugiriendo una transferencia de carga intramolecular en el estado fundamental entre el anillo de benceno (en particular, el grupo *N*-fenilo) y la esfera de C_{60} . Además el estudio del espectro de UV-vis de este pirazolino fullereno en diferentes disolventes mostró la presencia de una banda en torno a 470 nm, que se desplazaba a mayores longitudes de onda con el aumento de la polaridad del disolvente (Figura 35), justificando así, la existencia de un proceso de transferencia de carga entre el fragmento dador (especialmente desde el grupo *N*-fenilo) y el C_{60} .

1.2. [70] FULLERENO

1.2.1. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES

1.2.1.1. ESTRUCTURA

El siguiente fullereno más estable después del C_{60} , es el C_{70} . Presenta una estructura que puede construirse por adición de un cinturón de 5 hexágonos alrededor del plano ecuatorial de la molécula de C_{60} ⁸⁴ (Figura 37).

⁸⁴M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, (1995).

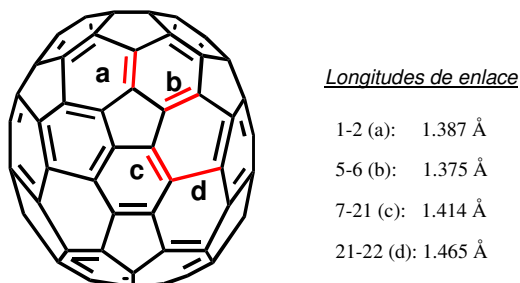


Figura 37

La menor simetría del C_{70} (D_{5h}) da lugar a un mayor número de carbonos diferentes en el fullereno;⁸⁵ mientras que el C_{60} contiene un único enlace [6,6], el C_{70} contiene cuatro enlaces [6,6] diferentes, siendo el [1-2] y [5-6] los más reactivos en este orden.⁸⁶

Como se observa en la Figura 37, las mayores longitudes de enlace pertenecen a las uniones entre pentágonos, mientras que las más cortas pertenecen a las uniones entre hexágonos, al igual que ocurre en el C_{60} .

El calor de formación del C_{70} , determinado por calorimetría, es de 9.65 Kcal/mol por átomo de carbono, por lo que se puede deducir, al igual que para el C_{60} , que los fullerenos son menos estables termodinámicamente que el grafito y el diamante, los cuales presentan calores de formación de 0 y 0.4 Kcal/mol, respectivamente.

1.2.1.2. PROPIEDADES

El C_{70} presenta una baja solubilidad en la mayoría de los disolventes, y al igual que el C_{60} , únicamente presenta valores aceptables de solubilidad en disolventes aromáticos y en disulfuro de carbono.^{12a-b,87}

El C_{70} absorbe en el espectro ultravioleta y moderadamente en el visible (bandas de 430 a 635 nm, correspondientes a transiciones prohibidas) (Figura 38).

⁸⁵R. Taylor, J.P. Hare, A.K. Abdul-Sada, H.W. Kroto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1990), 1423.

⁸⁶C. Thielgen, A. Herrmann, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36, (1997), 2268.

⁸⁷W.A. Scrivens, J.M. Tour, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1993), 1207.

La absorción a 430 nm es la responsable del color rojizo que presenta este fullereno en disolución (Figura 5).

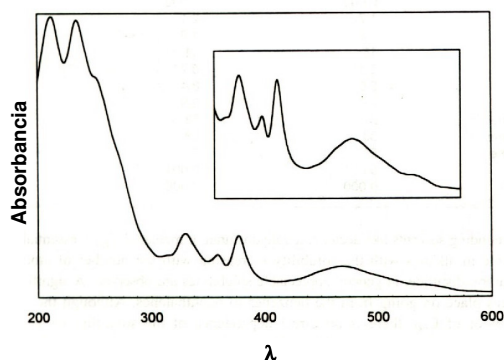


Figura 38. Espectro UV-vis del C_{70} . En el recuadro se encuentra recogida la zona de 300 a 580 nm.

En el voltamperograma del $[70]$ fullereno se observan 6 ondas de reducción reversibles correspondientes a la transferencia de $1e^-$ cada una, tal y como predicen los cálculos teóricos (Figura 39).¹⁵

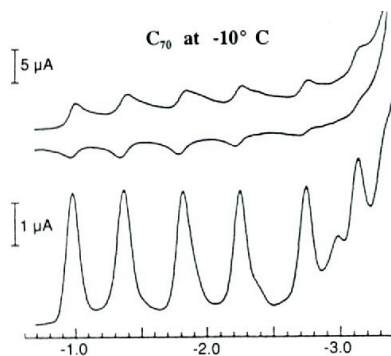


Figura 39

1.2.2. REACTIVIDAD

Aunque la reactividad del C_{60} ha sido muy estudiada en los últimos años, el comportamiento del C_{70} ha sido mucho menos investigado debido, sobre todo, a

su menor simetría en comparación con el [60]fullereno. Como ya se ha indicado anteriormente, mientras que el C₆₀ contiene un único enlace [6,6], el C₇₀ contiene cuatro enlaces [6,6] diferentes, siendo el [1-2] y [5-6] los más reactivos en este orden (Figura 37).⁸⁶

Aún así, existen estudios de la reactividad del C₇₀ frente a complejos de metales de transición,⁸⁸ halógenos,⁸⁹ reacciones de hidrogenación,⁹⁰ osmilación,⁹¹ reducción,⁹² oxidación⁹³ y adición. Estas últimas son las más importantes, ya que, como se ha comentado en esta memoria, están favorecidas debido a la reducción de tensión que se produce en la estructura del fullereno al pasar a hibridación sp³ los átomos de carbono sp² que están fuertemente piramidalizados. Así, se conocen reacciones de adición radicalica,⁹⁴ adición nucleófila⁹⁵ y reacciones de cicloadición.⁹⁶

A continuación se presentan diferentes ejemplos del comportamiento del [70]fullereno frente a cicloadiciones [4+2], [3+2] y [2+2] descritos en la bibliografía, ya que al igual que para el C₆₀, las reacciones de adición son las más utilizadas para su funcionalización.

⁸⁸ a) A.L. Balch, V.J. Catalano, J.W. Lee, M.M. Olmstead, S.R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, (1991), 8953; b) A.L. Balch, J.W. Lee, M.M. Olmstead, *Angew. Chem.*, 104, (1992), 1400.

⁸⁹ C. Ehrhardt, P. Scharff, *Karbo-Energ. Ekol.*, (1998), 79.

⁹⁰ C.C. Henderson, C.M. Rohlffing, P.A. Cahill, *Chem. Phys. Lett.*, 213, (1993), 383.

⁹¹ J.M.. Hawkins, A. Meyer, M.A. Solow, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, (1993), 7499.

⁹² a) A.G. Avent, A.D. Darwish, D.K. Heimback, H.W. Kroto, M.F. Meidine, J.P. Parson, C. Remars, R. Roers, O. Ohasi, R. Taylor and D.R.M. Walton, *J. Chem. Soc., Perk. Trans. 2*, (1994), 15; b) C.C. Henderson, C.M. Rohlffing, K.T. Gillen, P.A. Cahill, *Science*, 264, (1994), 397; c) H.P. Spielmann, B.R. Weedon, M.S. Meier, *J. Org. Chem.*, 65, (2000), 2755.

⁹³ D. Dubois, K.M. Kadish, S. Flanagan, L.J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 113, (1991), 5456.

⁹⁴ P.N. Keizer, J.R. Morton, J.F. Preston, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992), 1259.

⁹⁵ a) R. Seshadri, A. Govindaraj, R. Nagarajan, T. Pradeep, C.N.R. Rao, *Tetrahedron Lett.*, 33, (1992), 2069; b) H.R. Karfunkel, A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 31, (1992), 1468; c) A. Hirsch, T. Gröser, A. Skiebe, A. Soi, *Chem. Ber.*, 126, (1993), 1061; d) C. Bingel, *Chem. Ber.*, 126, (1993), 1957.

⁹⁶ a) L.S.K. Pang, M.A. Wilson, *J. Phys. Chem.*, 97, (1993), 6761; b) A.D. Darwish, A.K. Abdul-Sada, G.J. Langley, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, *J. Chem. Commun.*, (1994), 2133; c) H. Becker, G. Javahery, S. Petrie, D.K.J. Boheme, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, (1994), 5591; d) X.J. Zhang, C.S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, (1995), 4271; e) P. Seiler, A. Herrmann, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta*, 78, (1995), 344.

Un trabajo muy interesante, es el estudio computacional que Durán y col.⁹⁷ han realizado sobre la reacción de cicloadición Diels-Alder de butadieno a C_{70} . Los autores describen que los enlaces [6,6] que se encuentran en la zona de mayor curvatura del fullereno son los más reactivos, debido a que cerca de los polos la piramidalización de los carbonos sp^2 es mayor, y por tanto, con la funcionalización de la molécula se produce una reducción de la tensión existente en la estructura (Figura 40).

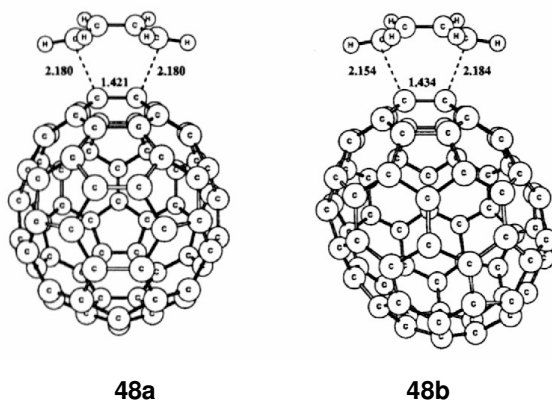
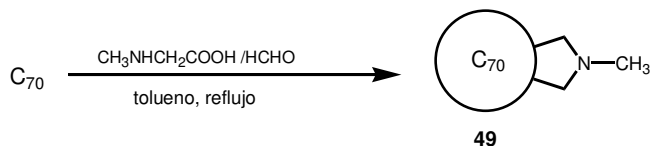


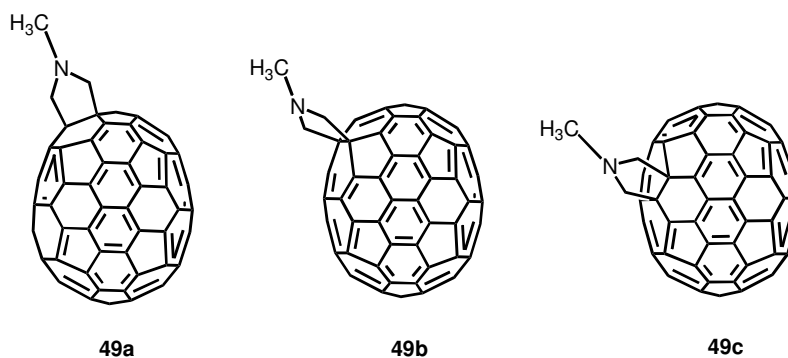
Figura 40

Los cálculos muestran que el ataque al enlace [1-2] (**48a**) es preferido desde un punto de vista termodinámico, mientras que el ataque al enlace [5,6] (**48b**) parece ser favorecido cinéticamente. Adiciones a otros enlaces son termodinámicamente desfavorables por, al menos, 6 Kcal/mol.

Como se ha estudiado anteriormente, la adición 1,3-dipolar de iluros de azometino a C_{60} es uno de los métodos más conocidos para la obtención de fulleropirrolidinas. Se ha descrito la aplicación de este tipo de reacción al C_{70} .



⁹⁷ J. Mestres. M. Durán, M. Sola, *J. Phys. Chem.*, 100, (1996), 7449.



Esquema 19

Fue Wilson⁹⁸ quien hizo reaccionar C₇₀ con *N*-Metilglicina y formaldehído, obteniendo la mezcla de tres pirrolidinas isómeras, **49a**, **49b** y **49c** (Esquema 19), en una proporción 46:41:13, tal y como se observa en la región de grupos metilo en el espectro de ¹H-RMN (Figura 41).

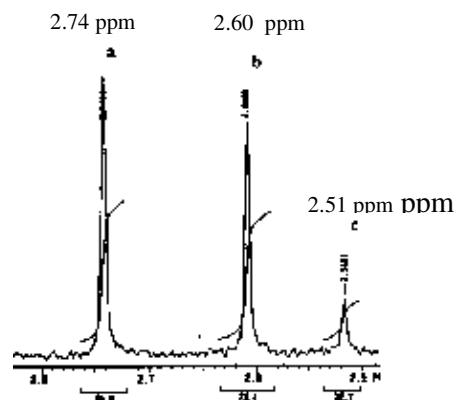


Figura 41. Región de los grupos metilo de los derivados **49a-c** en el espectro de ¹H-RMN.

Se comprueba, que la adición se produce sobre los enlaces [6,6], obteniéndose en mayor proporción el isómero correspondiente al ataque sobre el enlace [1-2], debido a la mayor piramidalización de los carbonos sp² cerca de los

⁹⁸ S.R. Wilson, Q. Lu, *J. Org. Chem.*, 60, (1995), 6496.

polos, seguido del [5-6] y por último el isómero correspondiente al ataque sobre el enlace [7-21].

Wudl y col.⁹⁹ describen la adición de (2-metoxietoxi)metil azida (MEM) a C_{70} , dando lugar a la formación de tres, de las seis posibles triazolinis isómeras. La cicloadición muestra una alta selectividad, ya que una vez más, se produce mayoritariamente en la zona de mayor curvatura de la molécula de C_{70} (isómeros **50a** y **50b** (enlace [1-2])) (Figura 42).

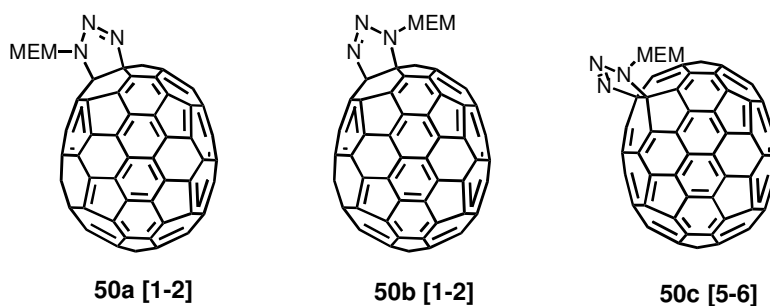


Figura 42

En 1994, Meier y col.¹⁰⁰ describen la formación de una mezcla de isómeros a partir de la adición de óxido de 4-metoxibenzonitrilo a C_{70} . La cicloadición tiene lugar en la posición [1-2] y [5-6] (Figura 43).

La reacción en la posición [1-2] ocurre de dos modos diferentes, reflejando las dos posibilidades de orientación del grupo R, mientras que la adición en la posición [5-6] da lugar a una mezcla de dos isómeros (D,L) que no se pudieron separar (Figura 43).

⁹⁹ Ch. Bellavia-Lund, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, (1997), 943.

¹⁰⁰ M.S. Meier, M. Poplawska, A.L. Compton, J.P. Shaw, J.P. Selegue, T.F. Guarr, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, (1994), 7044.

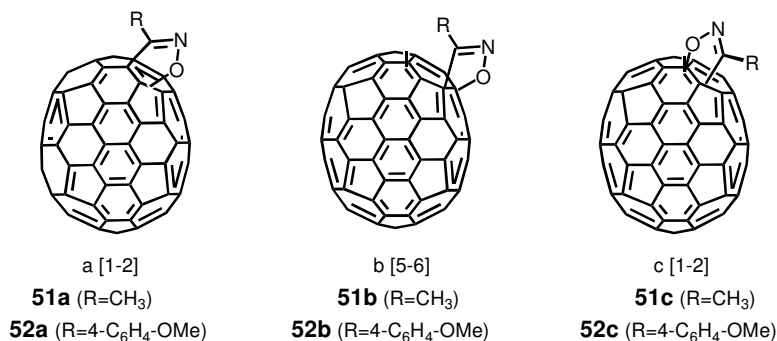


Figura 43

Se comprueba que la posición [1-2] es la más reactiva de las dos, puesto que la proporción de isómeros que se obtiene es de 74:26, para el cicloaducto [1-2] frente al [5-6], según los espectros de ¹H-RMN (Figura 44).

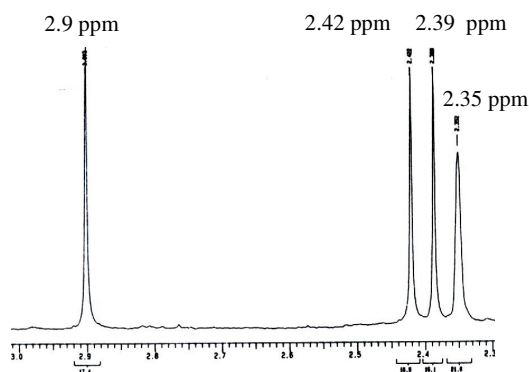


Figura 44. Espectro ¹H-RMN de la región de los grupo metilo de la mezcla de isómeros **51a-c** (La señal a 2.35 ppm es de tolueno residual).

Irngartinger y col. han descrito cicloadiciones 1,3-dipolares de otros óxidos de nitrilo a C₇₀.^{101,36} La reacción estudiada más recientemente³⁶ ocurre a velocidades algo más lentas en comparación con el C₆₀ y podemos comprobar la formación de tres monoadductos isómeros **53a-c** (Figura 45).

¹⁰¹ H. Irngartinger, C. Khöler, G. Baum, D. Fenske, *Liebigs Ann.*, (1996), 1609.

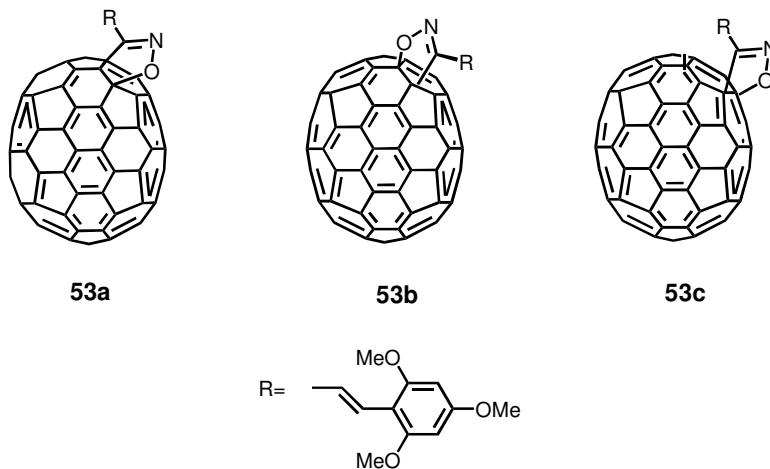


Figura 45

La cicloadición tiene lugar mayoritariamente en la zona de mayor curvatura de la molécula (**53a** y **53b**, enlace [1-2]). Al igual que en el caso anterior, los dos cicloaductos obtenidos reflejan las dos posibilidades de orientación del grupo R. Por último, y tal y como ocurre en todos los casos estudiados, la cicloadición en **53c** se produce sobre el segundo enlace más reactivo, el enlace [5-6].

Un trabajo muy interesante de cicloadición [2+2] a C₇₀, es el que describen Meier y col.¹⁰² sobre la adición de bencino al fullereno. Como resultado de esta adición se obtienen cuatro isómeros (**54a-d**) en proporciones 42:35:13:10, respectivamente (Figura 46).

El isómero que se obtiene en mayor proporción es el que corresponde a la adición al enlace [1-2]. Se comprueba que, como en los casos anteriores, éste es el enlace más reactivo debido a que contiene los carbonos más piramidalizados de la molécula de fullereno. El segundo isómero en proporción, es el resultante de la adición al enlace [5-6]. Hay numerosos ejemplos de adición a este enlace,^{91,96e} generalmente el segundo enlace más reactivo después del [1-2].

¹⁰² M.S. Meier, G.W. Wang, R.C. Haddon, C.P. Brock, M.A. Lloyd, J.P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, (1998), 2337.

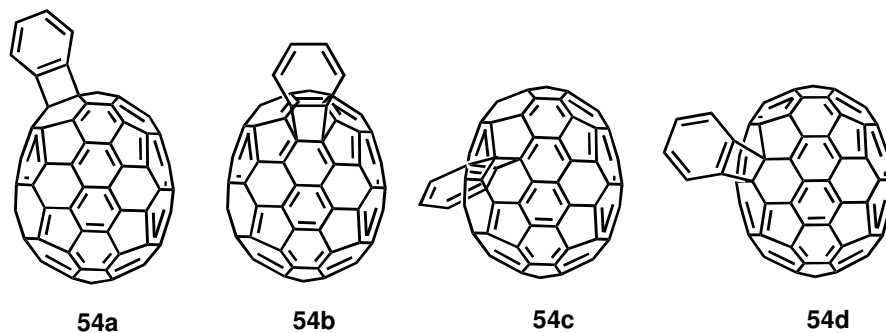


Figura 46

Resulta interesante la obtención del tercer isómero **54c**, que es consecuencia de la adición a un enlace que corresponde a una unión [5,6]. Este caso constituiría el primer ejemplo de obtención de un aducto donde la fusión se realiza sobre un enlace [5,6], que es un enlace sencillo, en el cual, el enlace permanece intacto. Este comportamiento se justifica por la menor distancia que presenta este enlace (1.43 Å), en comparación con otros enlaces [5,6] del fullereno (1.47 Å), por lo que se considera que posee un cierto carácter de doble enlace.⁹⁷

Por último, destacar el estudio que Imahori y col.¹⁰³ han realizado recientemente sobre sistemas donde el C₇₀ se encuentra unido a un resto porfirínico mediante un puente metano (Figura 47).

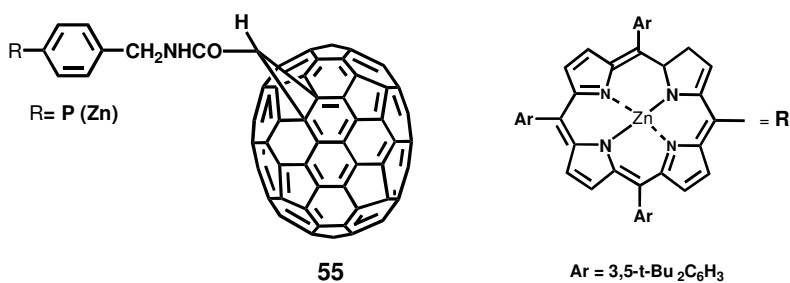


Figura 47

¹⁰³ H. Imahori, K. Tamaki, Y. Sakata, Y. Nishimura, A. Yamazaki, T. Shimomura, T. Okada, *Chem. Lett.*, 3, (1999), 227.

El derivado **55** fue preparado mediante una reacción de Bingle, donde se obtiene selectivamente el isómero [1-2].

Aunque, debido a la complejidad de la química del C_{70} en cuanto al aislamiento y purificación de sus derivados, la mayoría de los estudios encontrados en la literatura han sido realizados con el [60]fullereno, también han sido descritos ejemplos de procesos de transferencia electrónica en el C_{70} .¹⁰⁴ Así, con objeto de clarificar las posibilidades de transferencia electrónica en derivados del C_{70} , los autores evaluaron las propiedades fotofísicas del derivado sintetizado. Para ello, recogieron los espectros de absorción y emisión en distintos disolventes, tanto del compuesto **55**, como del **56** tomado de referencia (Figura 48).

Los espectros de absorción de ambos en benceno y THF son esencialmente la combinación lineal del espectro de los correspondientes monómeros, indicando que no se produce una interacción apreciable entre los dos cromóforos en estado fundamental.

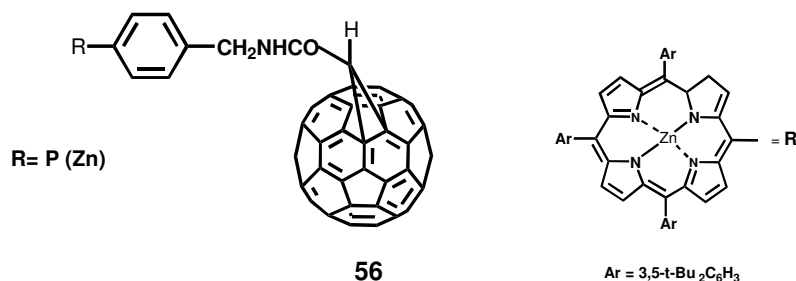


Figura 48

Sin embargo, la fluorescencia de **55** y **56** está fuertemente desactivada comparada con la de los componentes individuales, indicando que la transferencia electrónica del estado singlete excitado de la porfirina ($^1ZnP^*$) a los fullerenos es

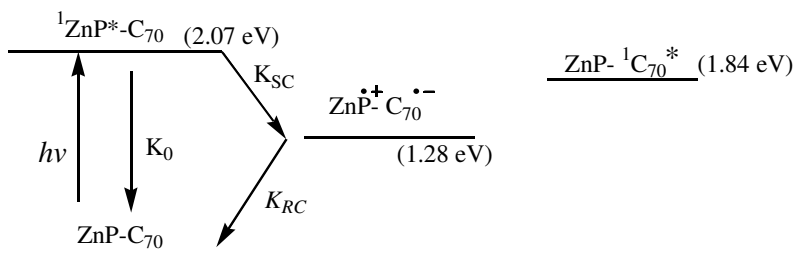
¹⁰⁴ a) M. Hosoya, K. Ichimura, Z.H. Wang, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B.*, (1994), 49, 498; b) A. Hirao, H. Nishizawa, H. Miyamoto, M. Suigiuchi, M. Hosoya, *SPIE*, (1995), 71, 2526; c) M.M. Alam, A. Watanabe, O. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 70, (1997), 1833; d) M.C. Rath, H. Pal, T. Mukherjee, *J. Phys. Chem. A*, 103, (1999), 4993; e) M.E. El-Khouly, M. Fujitsuka, O. Ito, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 4, (2000), 590 ; f) M. El-Khouly, M. Fujitsuka, O. Ito, M. El-Kemary., *J.Photochem. Photobiol. A*, 141, (2001),1; g) M.E. El-Khouly, M. Fujitsuka, Y. Araki, A. Watanabe, O. Ito, *Photochem. Photobiol.*, 74, (2001), 22.

rápida (Esquema 20). En THF sólo se observa la emisión del fragmento de porfirina, por lo que no habría evidencia de la existencia de una transferencia de energía desde el estado excitado $^1\text{ZnP}^*$ a los fullerenos.

Por otro lado, en benceno se observan las emisiones de ambos fragmentos, porfirina y fullereno. La emisión de los fullerenos podría explicarse por una lenta separación de cargas desde el estado excitado singlete de la porfirina a ambos fullerenos.

Concluyendo, por tanto, que el camino de desactivación principal seguido por estos derivados es un proceso de transferencia electrónica para formar el estado de separación de cargas (Esquema 20).

Además, los autores comprueban que el proceso de separación de cargas se acelera para el caso del C_{70} , ya que K_{SC} para el compuesto **55** en benceno y THF, es más rápida que para **56**. Y esto se explica por la menor energía de organización (λ) que presenta el C_{70} en comparación con la del C_{60} .



Esquema 20. Procesos de relajación del compuesto **55** en THF.

1.3. LAS MICROONDAS EN SÍNTESIS ORGÁNICA

La región microondas del espectro electromagnético abarca la zona comprendida entre longitudes de onda de 1 cm y 1 m (frecuencias de 30 GHz a 300 MHz) estando comprendida entre la radiación infrarroja y las radiofrecuencias.

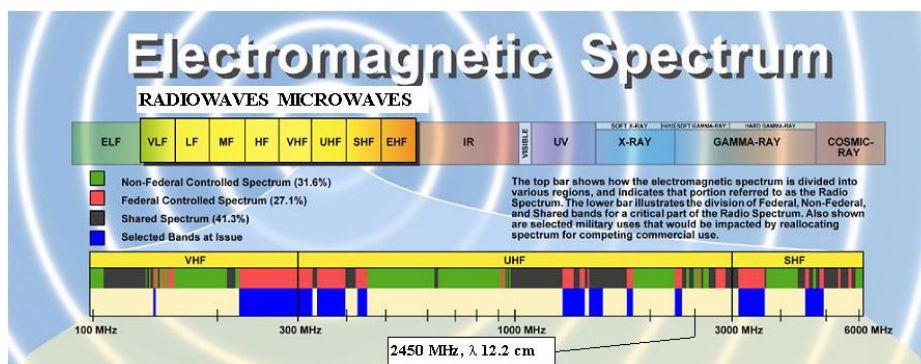


Figura 49

Con objeto de evitar interferencias con radares y telecomunicaciones que trabajan en esta región del espectro, los microondas comerciales trabajan a la frecuencia de 2.45 GHz, lo que significa, de acuerdo con la ecuación de Planck, una energía de $4.18 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, claramente insuficiente para provocar modificaciones físicas o químicas en el material irradiado.

La irradiación microondas es una alternativa a la calefacción clásica para suministrar energía a una reacción química. Utiliza la capacidad de algunos compuestos (sólidos o líquidos) para transformar la energía electromagnética en calor, dependiendo su magnitud de las propiedades dieléctricas de las moléculas.

La capacidad de una sustancia de transformar energía microondas en calor depende de su *factor de disipación* ($\tan \delta$),¹⁰⁵ el cual está relacionado con la constante dieléctrica (ϵ') y con el factor de pérdida dieléctrica (ϵ'') por la Ecuación 4.

$$\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$$

Ecuación 4

¹⁰⁵ D.M.P. Mingos, D.R. Baghurst, *Chem. Soc. Rev.*, 20, (1991), 1.

El factor de disipación depende de cada sustancia y, a una frecuencia de irradiación constante, aumenta con la concentración y la temperatura. Algunos valores del factor de disipación se dan en la Tabla 2.¹⁰⁶

La disipación de la energía microondas se produce por dos mecanismos: *rotación dipolar* y *conducción iónica*. Las moléculas polares se alinean con el campo eléctrico. A 2.45 GHz, el campo oscila 4.9×10^9 veces por segundo y la rotación de la molécula, al intentar alinearse con el campo, genera calor (Figura 50).

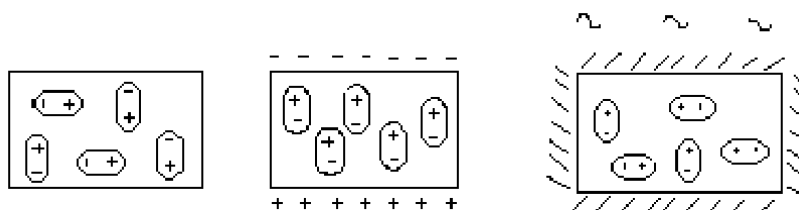


Figura 50

En el mecanismo de conducción iónica, el calor se genera debido a la resistencia del medio a la migración de los iones dentro del campo eléctrico oscilante. Este proceso depende del tamaño, la carga y la conductividad de los iones y de su interacción con el disolvente. Como guía, se puede indicar que los compuestos con un alto valor de la constante dieléctrica se calientan rápidamente, mientras que sustancias poco polares, y materiales cristalinos poco ordenados absorben pobremente las microondas (Tabla 2).

En este contexto de eficiencia de absorción de las microondas, se ha mostrado que se pueden observar mayores puntos de ebullición cuando los disolventes se someten a irradiación microondas comparando con la calefacción clásica. Este efecto denominado de *supercalificación*,¹⁰⁷ tiende a desaparecer cuando los experimentos se llevan a cabo con muestras bien agitadas¹⁰⁸ y a menores potencias de irradiación.

¹⁰⁶ C. Gabriel, S. Gabriel, E.H Grant, B.S.J. Halstead, D.M.P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.*, 27, (1998), 213.

¹⁰⁷ a) G. Bond, R.B. Moyes, J.D. Pollington, D.A. Whang, *Chem. Ind.*, (1991), 686; b) D.R. Baghurst, D.M.P. Mingos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992), 674.

¹⁰⁸ a) S. Rault, A.G. Gillard, M.P. Foloppe, M. Roba, *Tetrahedron Lett.*, 36, (1995), 6673; b) A. Stadler, C.O. Kappe, *Eur. J. Org. Chem.*, (2001), 919; c) F. Chemat, E. Esveld, *Chem. Eng. Technol.*, 7, (2001), 735.

Compuesto	Constante dieléctrica (ϵ')	Momento dipolar (μ) (Debies)	Factor de disipación ($\tan \delta$) (a 2.45 GHz)
H ₂ O	80.37	1.84	0.123
MeOH	33.62	1.70	0.659
EtOH	24.30	1.69	0.941
CH ₃ CN	36.64	3.92	0.062
CHCl ₃	4.80	1.01	0.091
CH ₂ Cl ₂	9.08	1.60	0.042
C ₆ H ₅ Cl	5.70	1.69	0.584

Tabla 2

Un aparato microondas consta fundamentalmente de dos partes: un generador y un aplicador. El generador más utilizado es el magnetrón que consiste en un dispositivo que convierte la energía eléctrica en microondas. La energía generada por el magnetrón se transmite al aplicador mediante una guía de ondas. El aplicador es la zona donde la energía se transmite al material a tratar. Para la utilización de la energía microondas en un laboratorio se necesitan dos tipos de aplicadores: *multimodo* y *monomodo*.

En el *reactor multimodo* o convencional (Figura 51) la radiación se refleja en las paredes del horno, por lo que la distribución del campo es muy compleja. De este modo, algunas zonas reciben mucha más energía que otras, lo que puede originar problemas de reproducibilidad. Otro inconveniente de estos dispositivos es que siempre trabajan a la máxima potencia (sistema pulsado) y su regulación se consigue con ciclos de encendido y apagado. Estos hornos diseñados para uso doméstico, no permiten además, medir la temperatura y no están preparados para la utilización de disolventes inflamables.



Figura 51. *Microondas multimodo*

En algunos casos se han modificado los hornos comerciales, como el realizado en nuestro laboratorio (Figura 52), para adaptar agitadores magnéticos o condensadores de reflujo con objeto de obviar alguno de los problemas anteriores.

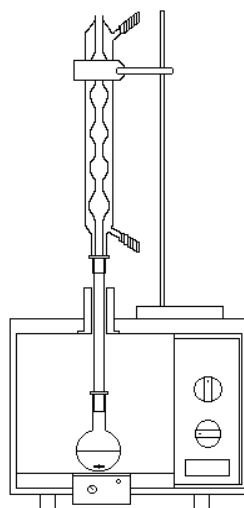


Figura 52. *Horno microondas multimodo modificado*

En un reactor *microondas monomodo* (Figura 53) la radiación se enfoca a la muestra a través de una guía de ondas, incrementando la eficacia de la radiación. En este tipo de reactores se puede controlar la potencia de la irradiación y la temperatura de la

reacción puede ser determinada directamente introduciendo un sensor de fibra óptica o remotamente mediante la termografía de IR. De esta manera los resultados son reproducibles al poder controlar la potencia, mantener una temperatura constante y ser homogénea la distribución de energía. Además al trabajar en un sistema abierto se evitan los riesgos de sobrepresiones o explosiones.

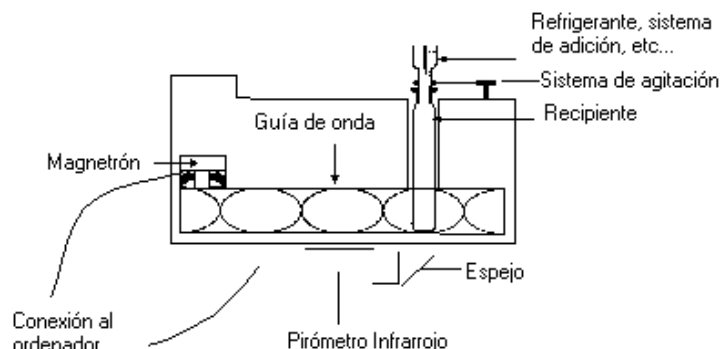


Figura 53. Esquema de un reactor monomodo

Las primeras aplicaciones de la energía microondas en síntesis orgánica aparecen en 1986.^{109,110} Desde entonces, han aparecido más de 1000 publicaciones donde se pone de manifiesto la utilidad de la técnica.

Generalmente la aplicación de las microondas permite una aceleración de la velocidad del proceso y en algunos casos una mejora del rendimiento. Sin embargo como veremos a continuación, el mayor interés de la energía microondas reside en aquellos casos en los que su aplicación es esencial para que la reacción se produzca, y en los que la quimio, regio o estereoselectividad de la reacción es diferente de la obtenida por calefacción clásica.¹¹¹

¹⁰⁹ R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell, *Tetrahedron Lett.*, 27, (1986), 279.

¹¹⁰ R. Guiguere, T.L. Bray, S. M. Duncan, G. Majetich, *Tetrahedron Lett.*, 27, (1986), 494.

¹¹¹ a) F. Langa, P. De la Cruz, A. De la Hoz, A. Díaz-Ortiz, E. Díez-Barra, *Contemporary Org. Synth.*, (1997), 373; b) A. De la Hoz, A. Díaz-Ortiz, A. Moreno, F. Langa, *Eur. J. Org. Chem.*, (2000), 3659; c) ver review: P. Lidström, J. Tierney, B. Wathey, J. Westman, *Tetrahedron*, 57, (2001), 9225; d) A. De la Hoz, A. Díaz-Ortiz, F. Langa, *Microwaves in Cycloadditions*, cap. 9, Ed. A. Loupy, Ed. Wiley-VCH, (2002), 295.

1.3.1. EFECTOS ESPECÍFICOS DE LAS MICROONDAS

La aceleración de las reacciones por microondas resultan de la interacción materia-onda, como se ha comentado anteriormente, y de un efecto específico (no puramente térmico). Una combinación de ambos contribuye a que tengan lugar los efectos observados.

Los efectos específicos de las microondas, tienen a su vez origen en dos efectos, aquellos que no son puramente térmicos y un efecto térmico asociado a la presencia de los denominados “*puntos calientes*”.

Los efectos no puramente térmicos pueden racionalizarse bajo la consideración de la ecuación de Arrhenius,¹¹² (Ecuación 5) y resultan de las modificaciones realizadas en cada uno de los términos de esta ecuación.

$$K = A \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$$

Ecuación 5

Así, el aumento mediante energía microondas en el factor pre-exponencial A, que representa la probabilidad del impacto entre las moléculas, da lugar a un aumento en la velocidad de reacción tal y como Binner y col.¹¹³ muestran en la síntesis de carburo de titanio (Esquema 21).



Esquema 21

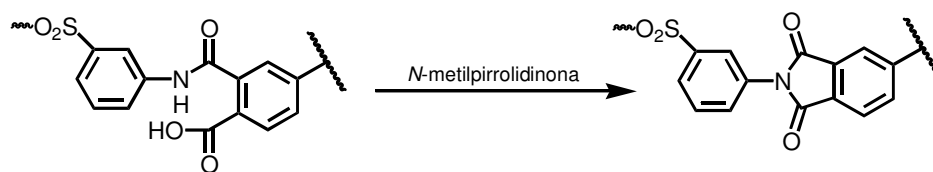
Mediante cálculos teóricos se ha mostrado que la mayor velocidad de difusión podría ser explicada por un aumento en el factor A, sin que haya un cambio en la energía de activación (ΔG^\ddagger).

Por otro lado, una disminución en la energía de activación ΔG^\ddagger es un factor esencial a tener en cuenta. Así, cuando consideramos la contribución de la entalpía y la entropía en el valor de la energía de activación [$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger + T\Delta S^\ddagger$], se puede predecir que la magnitud del término de la entropía ($T\Delta S^\ddagger$) disminuye en

¹¹² R.S. Varma, *Green Chem.*, (1999), 1213.

¹¹³ J.G.P. Binner, N.A. Hassine, T.E. Cross, *J. Mater. Sci.*, 30, (1995), 5389.

una reacción llevada a cabo mediante microondas cuando se compara con calefacción clásica. Así por ejemplo, Lewis y col.¹¹⁴ presentan evidencias experimentales de la disminución de la energía de activación, midiendo las constantes de velocidad de acuerdo a la temperatura alcanzada, para la imidación de un ácido poliámico llevada a cabo bajo irradiación microondas (Esquema 22) (Tabla 3).



Esquema 22

Modo de activación	ΔH^{\ddagger} (kJ/mol)	log A
MO	57 ± 5	13 ± 1
Δ	105 ± 14	24 ± 4

Tabla 3

Por último, el *efecto térmico* estaría asociado con la intervención de puntos microscópicos de altas temperaturas,^{114,115} que tal y como son utilizados para justificar el efecto sonoquímico, sugieren que,¹¹⁶ en algunos casos, la activación microondas puede originarse a partir de “*puntos calientes*”.

¹¹⁴ D.A. Lewis, J.D. Summers, T.C. Ward, J.E. McGrath, *J. Polym. Sci.*, 30, (1992), 1647.

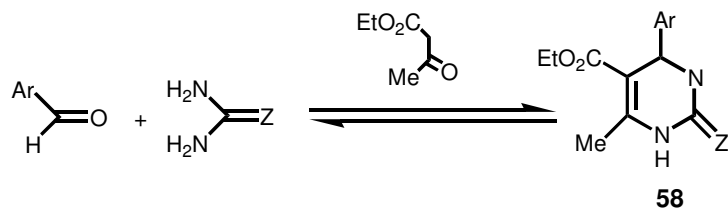
¹¹⁵a) D.Stuerga, P. Gaillard, *J. Microwave Power Electromagn. Energy*, 31, (1996), 87; b) K.G. Kabza, B.R. Chapados, J.E. Gestwicki, J.L. McGrath, *J. Org. Chem.*, 65, (2000), 1210.

¹¹⁶a) J. Berlan, P. Giboreau, S. Lefevre, C. Marchand, *Tetrahedron Lett.*, 32, (1991), 2363; b) R. Laurent, A. Laporteire, J. Dubac, S. Lefevre, M. Audhuy, *J. Org. Chem.*, 57, (1992), 7099.

1.3.1.1. EFECTOS DEL MEDIO DE REACCIÓN

Este tipo de efectos dependen de la naturaleza de la reacción que se esté estudiando. Cuando la reacción se produce en presencia de un disolvente polar [tanto próticos (alcoholes) como apróticos (DMF, DMSO, etc...)], la principal interacción tiene lugar entre las microondas y las moléculas polares del disolvente. La transferencia de energía se produce de las moléculas del disolvente a los reactivos y esto podría hacer pensar que el posible efecto microondas quedaría oculto por la absorción del disolvente, y por tanto sería de esperar que las velocidades de reacción deberían ser muy similares a las observadas para la calefacción clásica.

Esto se comprueba experimentalmente en el estudio que recientemente se ha realizado sobre la síntesis de dihidropirimidinas (Esquema 23). Cuando las transformaciones fueron llevadas a cabo bajo irradiación microondas a presión atmosférica y en disolución de etanol, no se observó ningún aumento ni en la velocidad de reacción, ni en el rendimiento, comparando con los datos obtenidos mediante calefacción clásica. Sólo se obtuvieron mejoras en rendimiento y velocidad de reacción cuando el experimento se llevó a cabo en ausencia de disolvente.

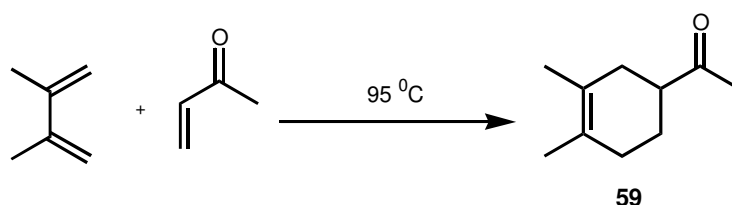


a: Z=O, Ar=fenil; **b:** Z=O, Ar=3,4-dimetoxifenil; **c:** Z=S, Ar=fenil

Esquema 23

Sin embargo, si la reacción ocurre en presencia de disolventes no polares (tolueno, xileno, tetracloruro de carbono, etc...), al ser éstos transparentes a las microondas, permiten una absorción específica de los reactivos. Si estos reactivos son polares, la transferencia de energía ocurre de los reactivos al disolvente y los resultados pueden ser diferentes bajo irradiación microondas y calefacción clásica. Este efecto depende claramente de la reacción, y está por lo tanto, sujeto a controversia.

Como se deduce, la influencia del disolvente parece ser de gran importancia para considerar la posibilidad de un “*efecto específico*” microondas, que disminuiría cuando la polaridad del disolvente aumentara. Así por ejemplo, Berlan y col.¹¹⁷ han descrito la aceleración de una reacción de cicloadición Diels-Alder bajo irradiación microondas cuando se llevaba a cabo en xileno, en comparación con los resultados obtenidos en dibutil éter que es un disolvente más polar (Esquema 24), (Tabla 4).



Esquema 24

<i>Compuesto</i>	<i>Tiempo (h)</i>	<i>Condiciones</i>	<i>Rendimientos(%)</i>
59	5	MO (xileno)	95
		CC (xileno)	33
59	5	MO (dibuti éter)	80
		CC (dibutil éter)	40

Tabla 4

Los efectos microondas han sido observados también en ausencia de disolvente.¹¹¹ Además del interés preparativo de estos métodos, en términos de uso, seguridad, economía y mayor limpieza, la absorción de radiación microondas se limitaría sólo a las especies reactivas. Los posibles efectos microondas, por tanto, no se verán ni moderados, ni impedidos por la presencia del disolvente.

¹¹⁷ J. Berlan, P. Giboreau, S. Lefevre, C. Marchand, *Tetrahedron Lett.*, 32, (1991), 2363.

A continuación se indican algunos de los numerosos ejemplos encontrados en la literatura,¹¹⁸ donde se comparan los resultados que se obtienen utilizando irradiación microondas con los obtenidos mediante calefacción clásica. En ellos se observa que tienen lugar, por una parte, una drástica reducción de los tiempos de reacción y por otra, una mejora en los rendimientos.

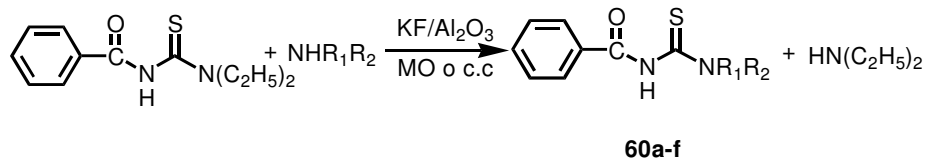
La sinergia de esta metodología con las reacciones llevadas a cabo sobre soportes y/o en ausencia de disolvente constituye una técnica medioambientalmente limpia que evita la generación de residuos altamente contaminantes como disolventes orgánicos y ácidos minerales y permite la obtención de altos rendimientos de producto con bajos costes energéticos.^{118a}

Entre los ejemplos descritos en la literatura realizados en ausencia de disolvente,^{118f,n-1,119} destacan algunos entre los más recientes, como la síntesis de alquilureas en presencia de fluoruro potásico, sobre alúmina¹²⁰ (Esquema 25) (Tabla 5).

¹¹⁸a) G. Bram, A. Loupy, D. Villemin, "Microwave Activation of Organic Reactions" en *Solid Supports and Catalyst in Organic Synthesis*, ed. K. Smith. Ellis Horwood, London (1992); b) C.R. Strauss, R.W. Trainor, *Aust. J. Chem.*, 48, (1995), 1665; c) S. Caddick, *Tetrahedron*, 51 (1995) 10403; d) S.A. Galema, *Chem. Soc. Rev.*, 26, (1997), 233; e) A. Loupy, A. Petit, J. Hamelin, F. Texier-Boullet, P. Jacquault, D. Mathé, *Synthesis*, (1998), 1213; f) S. Rigolet, P. Goncalo, J. M. Mélot and J. Vébre, *J. Chem. Research*, (S) (1998), 686; g) M. Kidwai, Y. Goel, S. Kohli, *J. Indian Chem. Soc.*, 76, (1999), 51; h) G. L. Kad, K. P. Kaur, V. Singh, J. Singh, *Synth. Comm.*, 29, (15), (1999), 2583; i) S. Chatti, M. Bortolussi, A. Loupy, *Tetrahedron Lett.*, 0, (2000,) 1; j) A. Stadler, C. O. Kappe, *Perkin Trans. 2*, (2000), 1363; k) T. Besson, J. Guillard, Ch. W. Rees, *Tetrahedron Lett.*, 41, (2000), 1027; l) V. Santagada, E. Perissutti, F. Fiorino, B. Vivencio, G. Caliendo, *Tetrahedron Lett.*, 42, (12) (2000), 2397; m) Ch. Jun, J. Chung D. Lee, A. Loupy, S. Chatti, *Tetrahedron Lett.*, 4,2 (2001), 4803; Ver reviews: n) L. Perreux, A. Loupy, *Tetrahedron*, 57, (2001), 9199; l) P. Lidström, J. Tierney, B. Wathey, J. Westman, *Tetrahedron*, 57, (2001), 9225.

¹¹⁹ a) A. Loupy, A. Petit, J. Hamelin, F. Jacquault, D. Mathé, *Synthesis*, (1998), 1213; b) S. Deshayes, M. Liagre, A. Loupy, J.L. Luche, A. Petit, *Tetrahedron*, 55, (1999), 10851; c) K. Tanaka, F. Toda, *Chem. Rev.*, 100, (2000), 1025.

¹²⁰ H. Márquez, E. R. Pérez, A. M. Plutín, M. Morales, A. Loupy, *Tetrahedron Lett.*, 41, (2000), 1753.



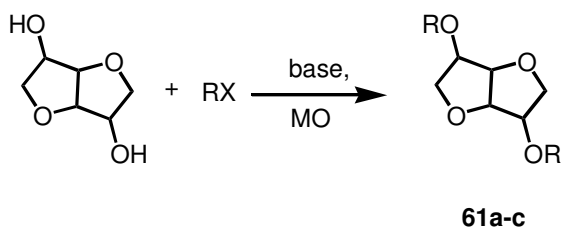
- a:** R₁=H; R₂=CH₂C₆H₅ **d:** R₁=H; R₂=CH(CH₂C₆H₅)CO₂H
b: R₁=H; R₂=CH₂CO₂H **e:** R₁=CH₂C₆H₅; R₂=CH₂C₆H₅
c: R₁=H; R₂=CH₂(CH₂)₄CO₂H **f:** R₁=C₆H₅; R₂=C₆H₅

Esquema 25

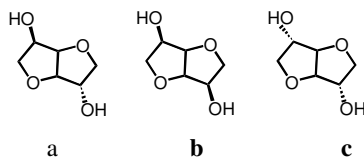
Compuesto	Microondas		Calefacción clásica(%)	
	Tiempo (min)	Rdto. (%)	(60 min)	(300 min)
60a	2	81	15	35
60b	4	86	9	13
60c	3	90	10	14
60d	3.5	78	Trazas	8
60e	4	83	Trazas	4
60f	4.5	69	Trazas	6

Tabla 5. Comparación entre microondas y calefacción clásica para la síntesis de **60a-f**.

Loupy y col.,¹²¹ describen la síntesis de una serie de diéteres mediante catálisis por transferencia de fase, y comprueban, comparando con la calefacción clásica, el aumento claro de rendimiento a iguales condiciones de tiempo y temperatura de reacción (Esquema 26), (Tabla 6).



¹²¹ A. Loupy, S. Chatti, M. Bortolussi, *Tetrahedron Lett.*, 41, (2000), 3367.



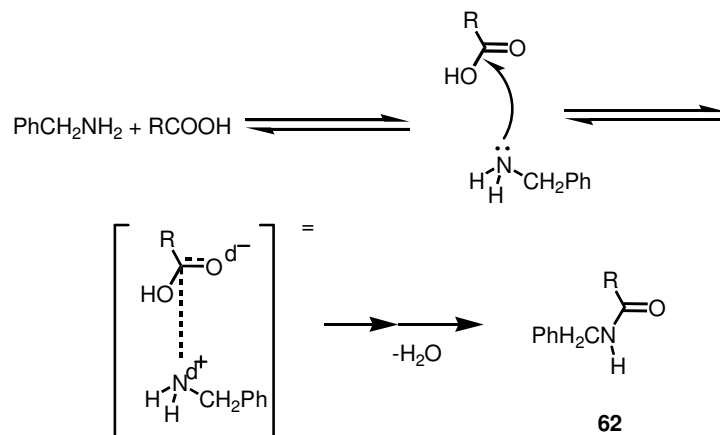
Esquema 26

<i>RX</i>	<i>Tiempo (min)</i>	<i>61a (%)</i>		<i>61b (%)</i>		<i>61c (%)</i>	
		<i>MO</i>	<i>Δ</i>	<i>MO</i>	<i>Δ</i>	<i>MO</i>	<i>Δ</i>
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	5	98	13	98	15	97	20
nC ₈ H ₁₇ Br	5	96	10	74	10	95	10
nC ₈ H ₁₇ Cl+NaBr	20	85	40	83	35	85	60

Tabla 6. Dialquilación de *D*-hexitoles con varios agentes alquilantes utilizando KOH y TBAB en xileno.

Un ejemplo interesante es el que describen Loupy y col.¹²² donde estudian la amidación de ácidos carboxílicos en ausencia de disolvente y bajo irradiación microondas (Esquema 27), observándose un importante efecto microondas. Los mejores resultados se obtienen utilizando un ligero exceso de amina o ácido (Tabla 7).

¹²² A. Loupy, L. Perreux, M. Liagre, K. Burle, M. Moneuse, *Pure Appl. Chem.*, 73, (2001), 161 International Symposium on Green Chemistry, Delhi, India.



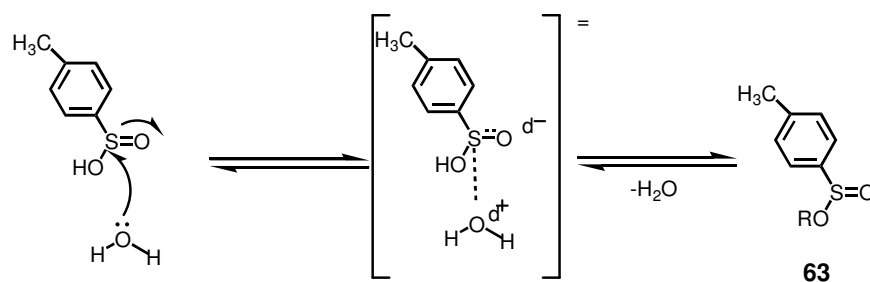
Esquema 27

<i>R</i>	<i>Amina/Ácido</i>	<i>Rendimientos %</i>	
		<i>MO</i>	Δ
Ph	1:1	10	10
	1.5:1	75	17
	1:1.5	80	8
PhCH ₂	1:1	80	63
	1.5:1	93	40
	1:1.5	92	72
CH ₃ (CH ₂) ₈	1:1	85	49

Tabla 7. Reacción de benzilamina con ácido carboxílico a 150 °C durante 30 minutos.

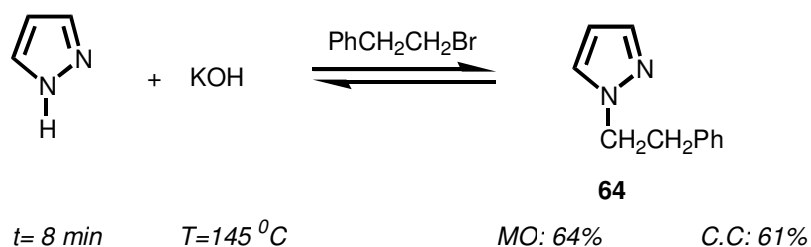
La gran diferencia en los rendimientos (MO>>Δ) la justifican como consecuencia de la interacción del estado de transición polar con el campo eléctrico. Y concluyen que, considerando que a 150 °C, el agua puede ser eliminada igualmente en ambos tipos de activación, la notable diferencia en los rendimientos es claramente indicativa de una mejora en el proceso de adición nucleófila de la amina al grupo carbonílico cuando se utiliza irradiación microondas, dando lugar a un importante efecto específico.

También se observa la aceleración de la reacción cuando se utilizan microondas como medio de activación en la síntesis de alquil-toluensulfonatos a partir de alcoholes alifáticos y ácido p-toluensulfínico en ausencia de disolvente y en presencia de gel de sílice, obteniéndose altos rendimientos¹²³ (Esquema 28).



Esquema 28

En la alquilación de pirazol en ausencia de disolvente se muestra un importante efecto específico microondas, ya que la reacción tiene lugar a mayor velocidad en el caso de activación por microondas que para calefacción clásica (tiempos de reacción: MO = 8 min, $\Delta = 48$ h)¹²⁴ (Esquema 29).



Esquema 29

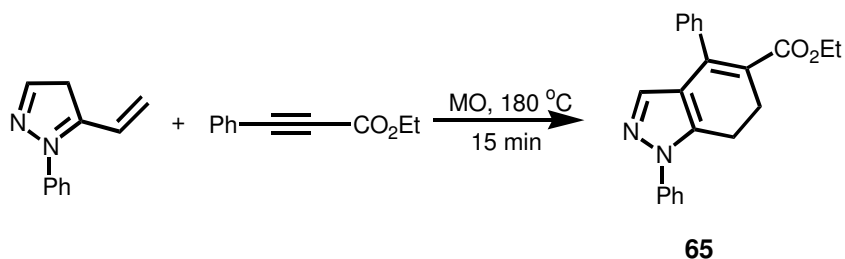
Como se ha indicado anteriormente la aplicación de la energía microondas tiene una especial importancia en aquellos procesos que no tienen lugar mediante calefacción

¹²³ R. Pérez, E.R. Pérez, M. Suárez, L. González, A. Loupy, M.L. Jimeno, C. Ochoa, *Org. Prep. Proc. Int.*, 29, (1997), 671.

¹²⁴ I. Almena, E. Díez-Barra, A. de la Hoz, J. Ruiz, A. Sánchez-Migallón, *J. Heterocycl. Chem.*, 35, (1998), 1263.

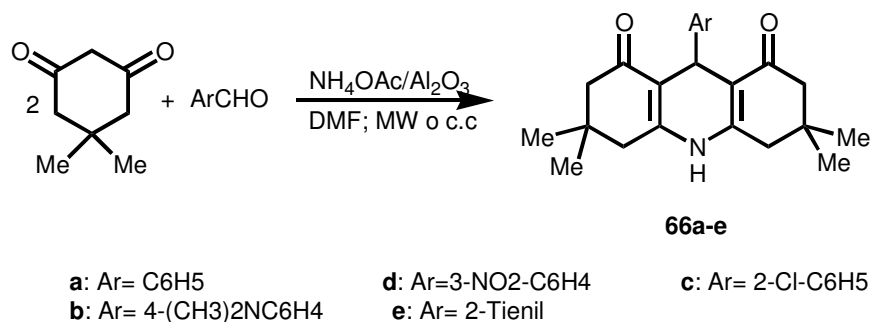
clásica y, sin embargo, si que se producen cuando se utiliza la radiación microondas como fuente de energía.

Así, Díaz-Ortiz y col.¹²⁵ han descrito la cicloadición Diels-Alder de 4- y 5-vinilpirazoles con varios dienófilos poco reactivos (Esquema 30). Mediante calefacción clásica, o bien la reacción no se produce o lo hace con muy bajo rendimiento como consecuencia de la polimerización del vinilpirazol.¹²⁶



Esquema 30

También cabe destacar la síntesis de decahidropiridinas utilizando acetato amónico sobre alúmina descrito por A. Loupy y col.¹²⁷, donde se observa que a iguales tiempos de reacción no se obtiene el producto final cuando la reacción se lleva a cabo bajo calefacción clásica, mientras que por irradiación microondas se obtienen con buenos rendimientos (Esquema 31).



Esquema 31

¹²⁵ A. Díaz-Ortiz, J.R. Carrillo, E. Díez-Barra, A. De la Hoz, M.J. Gómez-Escalonilla, A. Moreno, F. Langa, *Tetrahedron*, **52**, (1996), 9237.

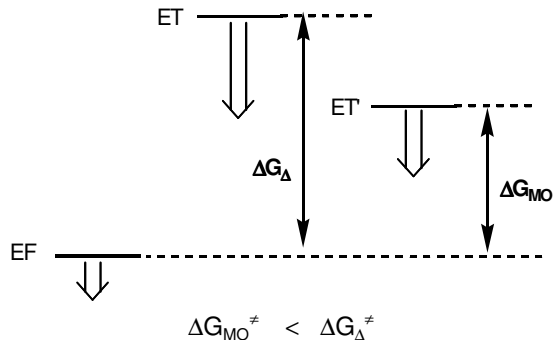
¹²⁶ M M. Simón, M.J. Alvarez, J. Sepúlveda, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, (1990), 2749.

¹²⁷ A. Loupy, M. Suárez, E. Salfrán, Lorán and E. Rolando, *Heterocycles*, **51**, (1999), 21.

El efecto acelerador, y por tanto los cortos tiempos de reacción asociados con la irradiación microondas, permite preparar compuestos de vida media tan corta que de otra forma no podrían ser obtenidos. Por ejemplo, la preparación de fármacos marcados isotópicamente (^{11}C , $t_{1/2} = 20$ min; ^{122}I , $t_{1/2} = 36$ min; ^{18}F , $t_{1/2} = 100$ min). La aplicación de la técnica ha permitido reducir los tiempos de reacción 20 veces y duplicando la radioactividad del producto final.¹²⁸

1.3.1.2. EFECTOS DE ACUERDO CON LOS MECANISMOS DE REACCIÓN

En términos de reactividad y cinética, el efecto específico microondas tiene que ser considerado de acuerdo con el mecanismo de reacción, y en particular, con la consideración de cómo la polaridad del sistema se altera durante el progreso de la reacción. Así cuando la estabilización del estado de transición es más efectiva que la del estado fundamental, se produce un aumento de la reactividad debido a una disminución de la energía de activación¹²⁹ (Esquema 32).



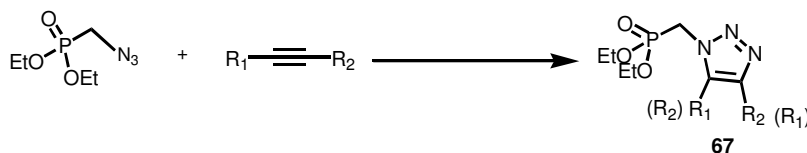
Esquema 32

Así por ejemplo, durante el curso del estudio de la cicloadición de azidometildietilfosfonato con acetilenos y enaminas para dar lugar a la formación de

¹²⁸ a) D.R. Hwang, S.M. Moerlein, L. Lang, M.J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1987), 1799; b) J.O. Thorell, S. Stone-Eleander, N. Eleander, J. Labelled, *Comp. Radiopharm.*, 33, (1993), 995; c) S. Zijstra, T.J. de Groot, L.P. Kok, G.M. Visser, W. Vaalburg, *J. Org. Chem.*, 53, (1993), 1643; d) K.J. Fasth, K. Hornfeldt, B. Langstrom, *Acta Chem. Scand.*, 49, (1995), 301.

¹²⁹ R.A. Abramovich, Microwave Enhanced Chemistry, *Org. Prep. Proc. Int.*, 23, (1991), 683.

triazoles, se ha observado que en el efecto específico puede estar implicada la naturaleza de los sustituyentes en los dipolarófilos (Esquema 33), (Tabla 8).¹³⁰



R_1	R_2	Activación	$t(\text{min})$	Condiciones	
				$T(^{\circ}\text{C})$	Rdto.(%)
CH ₃	P(O)(OEt) ₂	Δ	20	90	5
		MO	20	90	78
H	CO ₂ Et	Δ	5	100	70
		MO	5	100	92
C ₆ H ₅	CO ₂ Et	Δ	10	160	>98
		MO	10	160	>98
H	C ₆ H ₅	Δ	30	120	40
		MO	30	120	>98

Tabla 8

Por otro lado, si consideramos la posición del estado de transición a lo largo de las coordenadas de reacción, en relación al postulado de Hammond,¹³¹ podemos observar que si una reacción necesita una pequeña energía de activación, el estado de transición (ET) será similar al estado fundamental (EF), de modo que la polaridad entre estos dos estados será débilmente modificada durante el curso de la reacción y sólo se puede prever un débil efecto microondas en estas condiciones (Figura 54 (a)).

¹³⁰ F. Louerat, K. Bougrin, A. Loupy, A.M. Ochoa de Retana, J. Pagalday, F. Palacios, *Heterocycles*, 48, (1998), 161.

¹³¹ G.S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, (1955), 334.

Sin embargo, una reacción más difícil, implica una energía de activación mayor, el estado de transición (ET) se alcanza más tarde a lo largo de la reacción y por tanto, la influencia de los efectos de la polaridad serán mayores (Figura 54b).

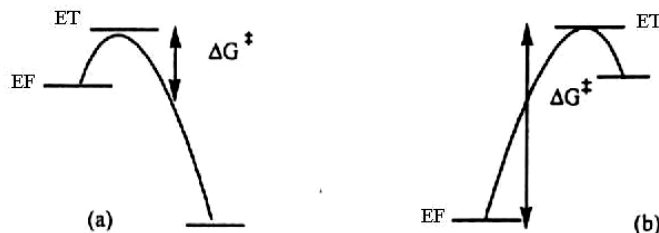
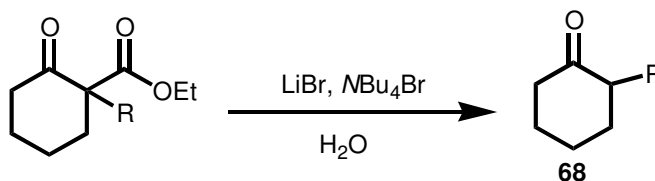


Figura 54

Esta conclusión está de acuerdo con la teoría de Lewis, que expone que: “*sistemas de reacción más lentos tienden a mostrar mayores efectos bajo irradiación microondas que aquellos que son más rápidos*”.¹³² Por lo tanto, el efecto microondas será importante cuando en la reacción estén implicados efectos estéricos.

Así por ejemplo, la desalcoxycarbonilación de esteres activados que tiene lugar bajo condiciones muy drásticas en condiciones de calefacción clásica,¹³³ constituyendo a priori un sistema propenso a un efecto microondas. Cuando la reacción se llevó a cabo mediante catálisis por transferencia de fase en ausencia de disolvente, se observó un mejora importante en los rendimientos de la reacción¹³⁴ (Esquema 34) (Tabla 9).



Esquema 34

¹³² D. Lewis, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 269, (1992), 21.

¹³³ A.P. Krapcho, *Synthesis*, (1982), 805; 893.

¹³⁴ J.P. Barnier, A. Loupy, P. Pigeon, M. Ramdani, P.J. Jaquault, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 37, (1993), 397.

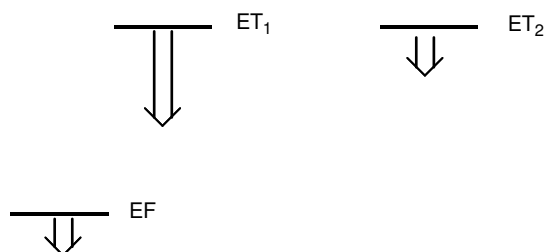
<i>R</i>	<i>Condiciones de reacción</i>		<i>Rendimientos (%)</i>	
	<i>t (min)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>MO</i>	Δ
H	8	138	96	<2
Et	15	160	94	<2
n-Bu	20	167	89	<2
n-Hex	20	186	87	<2

Tabla 9

1.3.1.3. EFECTOS EN LA SELECTIVIDAD DE LAS REACCIONES

En los últimos años, fundamentalmente como consecuencia de la aparición en el mercado de hornos específicamente diseñados para su utilización en el laboratorio, han aparecido ejemplos en la literatura en los cuales la quimio, regio o estereoselectividad de la reacción se modifica bajo irradiación microondas con respecto a la obtenida por calefacción clásica.¹¹¹ Por lo tanto, se puede prever que los efectos microondas podrían ser importantes en la determinación de la selectividad de ciertas reacciones.

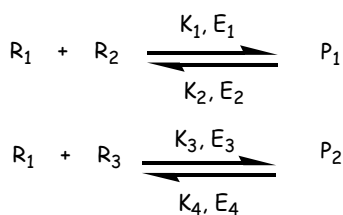
Así cuando consideramos reacciones competitivas, el estado fundamental es común para ambas, y el mecanismo ocurre vía estado de transición más polar, estado que se ve favorecido bajo irradiación microondas^{111b} (Esquema 35).



Esquema 35. El estado más polar ET_1 se encuentra más estabilizado por las interacciones dipolo-dipolo con el campo eléctrico, favoreciendo los efectos microondas.

Stuerga y col.¹³⁵, utilizando como ejemplo la sulfonación del naftaleno, fueron los primeros en indicar que la selectividad de una reacción puede ser modificada en función de la potencia aplicada. En el caso de reacciones competitivas es posible, controlando la velocidad de calefacción, favorecer una reacción sobre la otra.

Considerando un modelo cinético basado en la Ley de Arrhenius, para dos reacciones competitivas como las indicadas en el Esquema 36, un incremento de la velocidad de calefacción permite prever dos situaciones.



Esquema 36

La primera, denominada *selectividad inducida*, descrita en la Figura 55, muestra la concentración de productos P_1 y P_2 frente a la velocidad de calefacción. Bajo calefacción clásica (calefacción lenta) se obtiene una mezcla de P_1 y P_2 . Modificando la velocidad de calefacción, es posible obtener P_1 como producto principal.

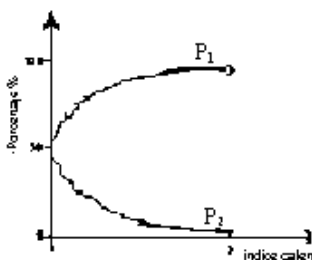


Figura 55. Porcentaje de P_1 y P_2 vs. velocidad de calefacción.

La segunda situación (mostrada en la Figura 56) se describe como *inversión de la selectividad*. En condiciones clásicas, se obtiene mayoritariamente P_2 , mientras que con

¹³⁵ D. Stuerga, K. Gono, M. Lallemand, *Tetrahedron*, 49, (1993), 6229.

microondas (calefacción muy rápida) P_1 es el producto principal. Esta posibilidad abre la vía a la obtención de productos cuya formación está cinéticamente controlada.

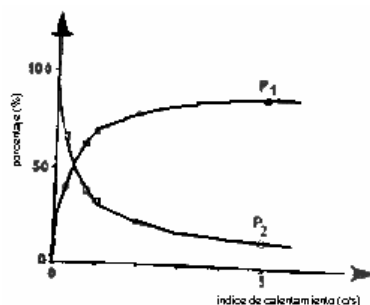
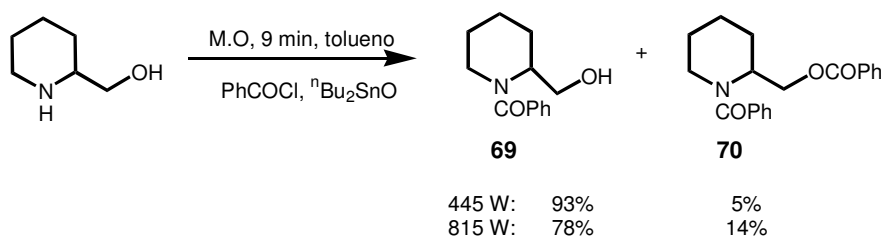


Figura 56. Porcentaje de P_1 y P_2 vs. velocidad de calefacción.

En la bibliografía se encuentran recogidos ejemplos en los que se pone de manifiesto un cambio en la selectividad cuando la reacción se lleva a cabo con energía microondas. A continuación se recogen estos algunos de ellos clasificados, siguiendo la nomenclatura de Stuerge, en ejemplos de *selectividad inducida* e *inversión de la selectividad*.

1.3.1.3.1. SELECTIVIDAD INDUCIDA

En la acilación de polioles ¹³⁶ y aminoalcoholes ¹³⁷ catalizada por óxido de dibutilestaño (Esquema 37), la quimioselectividad depende de la potencia aplicada durante la irradiación.

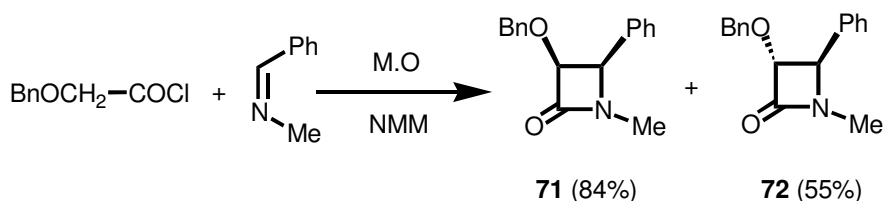


¹³⁶ B. Herradon, A. Morcuende, M. Ors, S. Valverde, *Synlett*, (1995), 455.

¹³⁷ A. Morecuende, M. Ors, S. Valverde, B. Herradon, *J. Org. Chem.*, 61, (1996), 5264.

Esquema 37

Bosé y col.¹³⁸ han encontrado que el curso estérico de la formación de β-lactamas puede ser modificado mediante el control de la potencia de la irradiación. Así, en la reacción descrita en el Esquema 38, a baja potencia, se obtiene el isómero *cis* (84%), único producto a 0 °C, mientras que a alta potencia, el producto principal es el *trans*; el hecho de que el isómero *cis* no isomeriza al *trans*, demuestra la selectividad inducida en el proceso por la irradiación microondas. Este hecho ha sido explicado recientemente considerando que con microondas, la reacción entre la imina y el cloruro de ácido compite eficientemente con la reacción entre la imina y la cetena¹³⁹ (Esquema 38).



Esquema 38

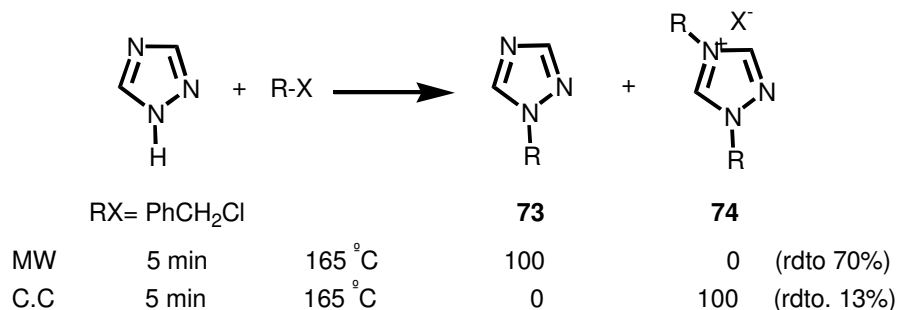
1.3.1.3.2. INVERSIÓN DE LA SELECTIVIDAD

La denominada inversión de la selectividad, se ha demostrado en varios tipos de reacciones. En la alquilación de 1,2,4-triazol con cloruro de bencilo,¹⁴⁰ (Esquema 39) la calefacción clásica conduce exclusivamente a cuaternización mientras que con irradiación microondas, se obtiene exclusivamente el producto de *N*-alquilación.

¹³⁸ A.K. Bose, B.K. Banik, M.S. Manas, *Tetrahedron Lett.*, 37, (1996), 6989.

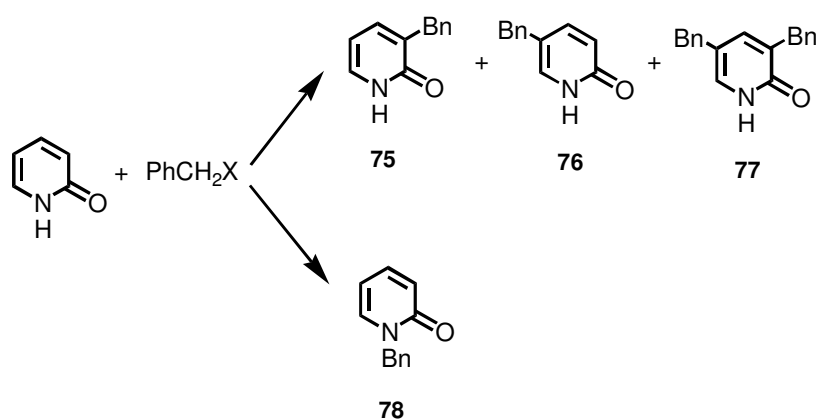
¹³⁹ A. Arrieta, B. Lecea, F. P. Cossío, *J. Org. Chem.*, 63, (1998), 5869.

¹⁴⁰ D. Abenhaïm, E. Díez-Barra, A. De la Hoz, A. Loupy, A. Sánchez-Migallón, *Heterocycles*, 38, (1994), 793.



Esquema 39

La reacción de 2-piridona con haluros de bencilo en ausencia de disolvente,^{125,141} proporciona por calefacción clásica el producto de *N*-alquilación, mientras que por irradiación microondas conduce a *C*-alquilación (Esquema 40).



Esquema 40

Así la selectividad, con microondas (Tabla 10) puede ser controlada por la potencia de la irradiación y la naturaleza del grupo saliente.

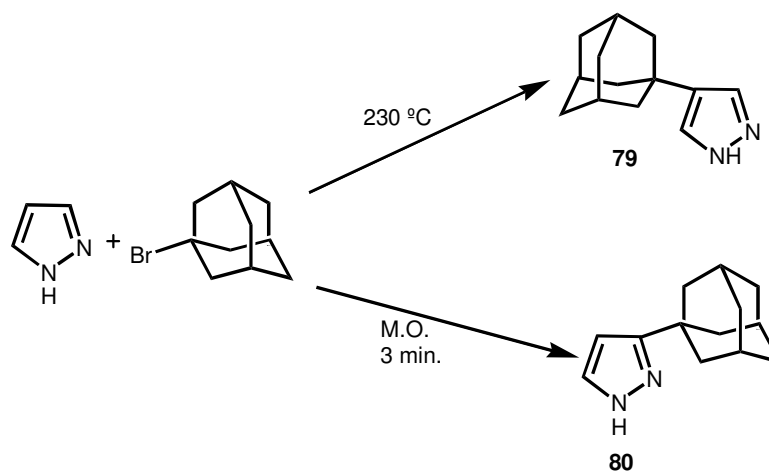
<i>X</i>	<i>Condiciones</i>	<i>Tiempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Relación N:C</i>
Cl	MO,780 W	5	178	100:0

¹⁴¹ A. Díaz-Ortiz, E. Díez-Barra, A. De la Hoz, P. Prieto, A. Moreno, F. Langa, T. Prangé, A. Newman, *J. Org. Chem.*, 60, (1995), 4160.

	Δ	5	178	100:0
Br	MO, 450 W	5	196	0:100
	MO, 150 W	5	81	100:0
	Δ	5	196	100:0
I	MO, 450 W	2.5	180	0:100
	MO, 150 W	10	160	0:100
	Δ	5	160	100:0

Tabla 10. Distribución de productos en la bencilación de 2-Piridona.

Un ejemplo muy interesante es el recogido en el Esquema 41, en el que Claramunt y col.¹⁴² han demostrado que la reacción de 1-bromoadamantano con pirazol, conduce a productos distintos si la reacción se lleva a cabo mediante calefacción clásica o irradiación microondas. En un autoclave a 230 °C, se obtiene exclusivamente 4-(1-adamantilpirazol) mientras que en horno microondas, se obtiene casi puro el correspondiente isómero 3-sustituido.



Esquema 41

Por tanto, podemos concluir, que la irradiación microondas es una alternativa importante a la calefacción clásica, y que no sólo numerosos procesos pueden ser mejorados sino que, en caso de reacciones competitivas pueden ser

¹⁴²a) I. Forfar, P. Cabildo, R.M. Claramunt, J. Elguero, Chem. Lett., (1994), 2079. b) P. Cabildo, R.M. Claramunt, I. Forfar, C. Foces, A.L. Llamas-Saiz, Heterocycle, 37, (1994), 1623.

controladas, y que la quimio- regio- o estereoquímica puede ser modificada o invertida.

Por tanto, las ventajas que presenta la aplicación microondas en síntesis orgánica son:

- Importantes reducciones del tiempo de reacción.
- Se minimizan las reacciones secundarias, debido a los cortos tiempos de reacción.
- Obtención, en muchos casos, de mejores rendimientos.
- Condiciones de reacción más suaves y posibilidad de trabajar en matraces abiertos en ausencia de disolvente y de utilizar soportes minerales; constituyendo, por otro lado, una técnica medioambientalmente limpia, que evita la generación de residuos altamente contaminantes como disolventes orgánicos y ácidos minerales.

Estas ventajas se ponen de manifiesto cuando se aplica la energía microondas a la química del fullereno, como veremos a continuación en este trabajo.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La discusión de los resultados obtenidos en este trabajo, que se detalla a continuación, se ha dividido en los siguientes capítulos con el fin de facilitar su estudio:

- Capítulo 1: Síntesis y estudio de sistemas isoxazolino[60]fullereno.
- Capítulo 2: Síntesis y estudio de sistemas pirazolino[60]fullereno.
- Capítulo 3: Estudios de la relación entre procesos de transferencia de carga y la polaridad del disolvente en derivados de fullereno mediante estudios de RMN.
- Capítulo 4: Estudios de la modificación de la regioselectividad en cicloadiciones al C₇₀ bajo irradiación microondas.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

CAPITULO 1

1. SÍNTESIS Y ESTUDIO DE SISTEMAS ISOXAZOLINO[60]FULLERENO

1.1. PLAN DE TRABAJO

Como se ha comentado en los antecedentes detallados anteriormente, las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de los fullerenos y sus derivados han sido objeto de numerosos estudios debido a que permiten la preparación de sistemas moleculares redox tridimensionales. Existen un gran número de aplicaciones tecnológicas potenciales para estos materiales,^{64a} particularmente en la construcción de sistemas que imitan la transferencia electrónica que tiene lugar en la fotosíntesis.^{17b,17c,143} Esto es posible gracias a las notables propiedades aceptoras del C₆₀, que permiten el diseño y la preparación de dadas fullereno-dador.

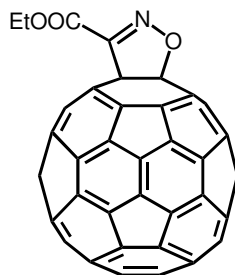
Sin embargo, la mayoría de derivados del [60]fullereno presentan una menor electronegatividad que el propio C₆₀^{15b,144} y sólo se han descrito algunos ejemplos^{24,39a,42,145} donde estos derivados exhiben valores de potenciales de reducción mejores que los que presenta el C₆₀. Así, el diseño y síntesis de nuevos derivados de fullereno que presenten una mejor afinidad que el [60]fullereno, constituye un campo muy interesante para el desarrollo de sus aplicaciones ópticas y electrónicas.^{17a}

Se ha comentado anteriormente en esta memoria, que las cicloadiciones 1,3-dipolares de óxidos de nitrilo han sido utilizadas para preparar derivados de fullereno. Desde los primeros estudios de la química del fullereno se han sintetizado varios sistemas de isoxazolinofullerenos, pero es sorprendente la escasez de estudios electroquímicos disponibles para esta familia de compuestos. Hasta 1999 sólo en el caso del compuesto **81**^{35b} se había realizado el estudio electroquímico, sin embargo no fueron descritos los datos experimentales y sólo un comentario breve indicaba que posee un primer potencial de reducción muy similar al del C₆₀ (Figura 57).

¹⁴³ a) N.S. Saricifti, L. Smilowitz, A. Heeger, F. Wudl, *Science*, 258, (1992), 1474; b) J.F. Eckert, J.F. Nicoud, J.F. Nierengarten, S.G. Liu, L. Echegoyen, F. Barigelletti, N. Armaroli, L. Ouali, V. Krasnikov, G. Hadziioannou, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, (2000), 76467.

¹⁴⁴ a) C. Boudon, J.P. Gisselbrecht, M. Gross, L. Isaacs, H.L. Anderson, R. Faust, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta*, 78, (1995), 1334; b) F. Wudl, *J. Mat. Chem.*, 12, (2002), 1959.

¹⁴⁵ P. De la Cruz, A. de la Hoz, F. Langa, N. Martín, M.C. Pérez, L. Sánchez, *Eur. J. Org. Chem.*, (1999), 3433.



81

Figura 57

Por tanto, en el presente trabajo nos planteamos la síntesis de una serie de derivados isoxazolino[60]fullereno (**92-99**) a partir de las oximas correspondientes (**84-91**), con objeto de:

- Encontrar las condiciones óptimas de formación directamente a partir de oximas, utilizando la radiación microondas como fuente de energía en caso necesario, tratando de generalizar el método sintético.
- Estudiar las propiedades electroquímicas de estos derivados mediante voltamperometría cíclica.
- Estudiar sus propiedades fotofísicas mediante espectroscopia UV-vis y fluorescencia.
- Estudiar sus propiedades electrónicas mediante cálculos a nivel semiempírico.

1.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La ruta de síntesis más habitual para generar óxidos de nitrilo incluye la utilización de cloruros de hidroximoilo o nitroalcanos como productos de partida. Así, los isoxazolino[60]fullerenos estudiados en este trabajo fueron sintetizados a partir de la generación *in situ* del cloruro de hidroximoilo por reacción de la oxima con NCS o NBS, deshidrocloración de éste con trietilamina y reacción del óxido de nitrilo así formado, con C₆₀ (Esquema 45).

De esta forma, se sintetizaron los isoxazolino[60]fullerenos recogidos en la Figura 58.

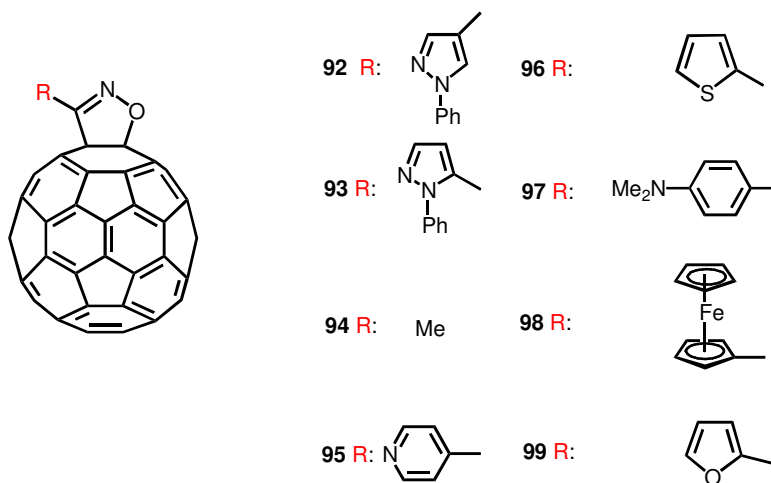


Figura 58

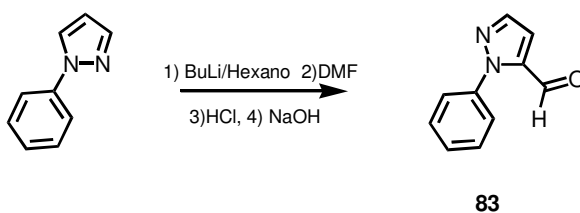
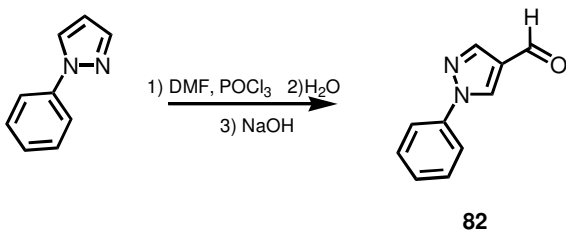
1.2.1. SÍNTESIS DE LAS SUBUNIDADES DADORAS Y ACEPTORAS

Las oximas precursoras **84-91**¹⁴⁶ se prepararon a partir de los aldehídos comerciales correspondientes, excepto en el caso de las oximas **84** y **85**, para las que fue necesario sintetizar el aldehído de partida 1-fenil-4-formil-pirazol¹⁴⁷ (**82**) (Esquema 42) y 1-fenil-5-formil-pirazol¹²⁶ (**83**), respectivamente (Esquema 43).

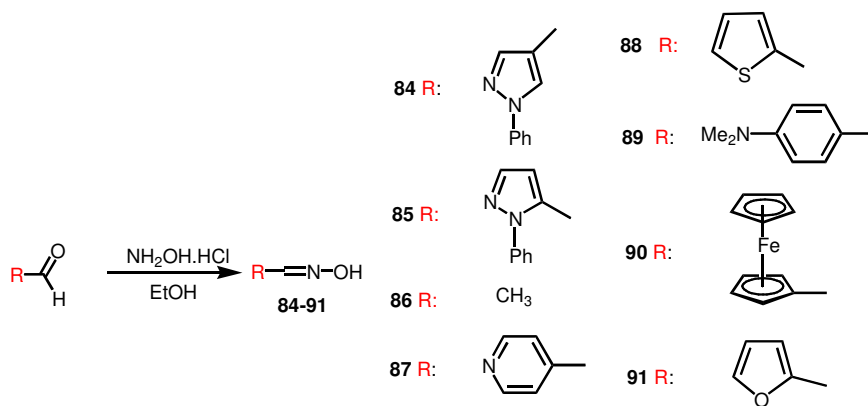
Los aldehídos **82** y **83** fueron caracterizados mediante su punto de fusión, así como por espectroscopia ¹H-RMN y IR-FT, coincidiendo con los datos descritos en la bibliografía tal y como se indica en la parte experimental de este trabajo.

¹⁴⁶ B.S. Furniss, A.J. Hannaford, P.W.G. Smith, A.R. Tatchell, In *Vogel's. Textbook of Practical Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc.; New York (1989).

¹⁴⁷ Finar and Hurlock, *J. Org. Chem.*, (1957), 3024.

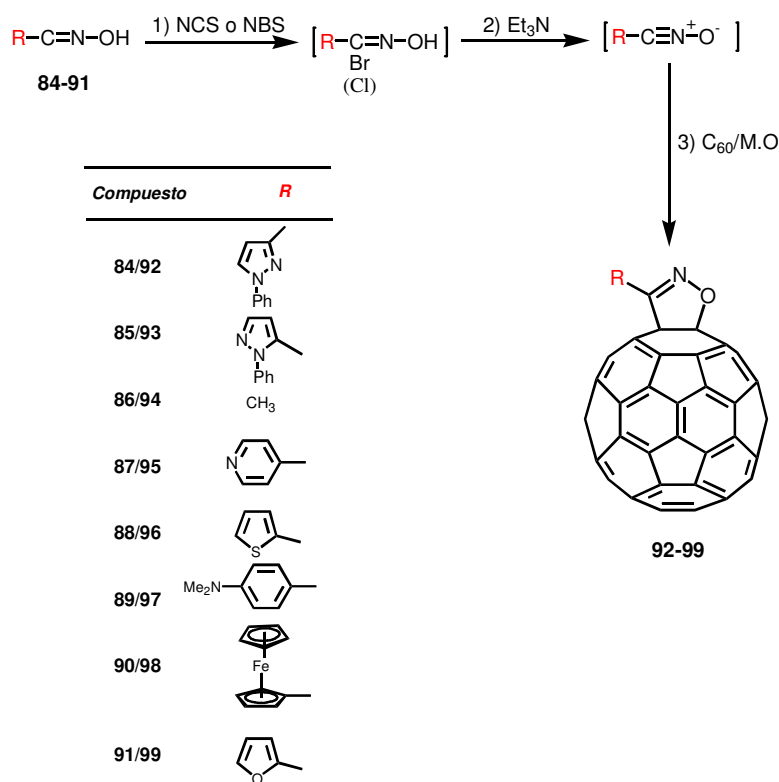


El procedimiento para la síntesis de las oximas precursoras descrito en la literatura consiste,¹⁴⁶ según se indica en el Esquema 44, en la calefacción del aldehído correspondiente con hidrócloruro de hidroxilamina, en etanol durante sesenta minutos. Las oximas sintetizadas fueron purificadas mediante recristalización de etanol y posteriormente caracterizadas mediante su punto de fusión, así como por espectroscopia de ¹H-RMN y ¹³C-RMN, coincidiendo sus datos con los descritos en la literatura, según se recoge en la parte experimental de esta memoria.



1.2.2. SÍNTESIS DE LOS ISOXAZOLINO[60]FULLERENO

La síntesis de los isoxazolino[60]fullerenos **92-99** (Figura 58), se llevó a cabo mediante cicloadición 1,3-dipolar del correspondiente óxido de nitrilo a C_{60} . La generación del óxido de nitrilo se llevó a cabo por tratamiento de la oxima precursora previamente sintetizada (**84-91**), con NBS o NCS, dando lugar a la correspondiente bromo (cloro) oxima que por reacción con Et_3N genera el óxido de nitrilo (Esquema 45) (Tabla 11).^{111d} En estas reacciones se utilizó la irradiación microondas como fuente de energía.



Esquema 45

Se ensayaron diversas condiciones de reacción y como se puede observar en la Tabla 11, en general en los casos estudiados, el uso de NCS/tolueno condujo a mejores rendimientos.

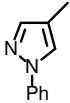



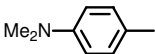
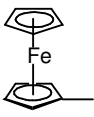

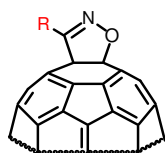
COMPUESTO	R	CONDICIONES	TIEMPO (min)	RENDIMIENTOS
92		NBS, benceno	10	22% (55 %) ^a
93		NBS, benceno	10	22 % (65 %) ^a
94	CH ₃	NBS, benceno	30	22 % (49 %) ^a
		NCS, tolueno	30	34 % (99 %) ^a
95		NBS, benceno	30	24 % (58%) ^a
		NBS, BENCENO	60	27 % (44 %) ^a
		NCS, tolueno	30	26 % (91 %) ^a
96		NBS, benceno	30	11% (32 %) ^a
		NBS, clorobenceno	30	15% (52%) ^a
		NCS, TOLUENO	30	18% (65 %) ^a
97		NBS, benceno	60	8% (66%) ^a
		NBS, clorobenceno	30	24% (34%) ^a
		NCS, tolueno	15	19% (32 %) ^a
		NCS, TOLUENO	30	36 % (64 %) ^a
98		NBS, benceno	30	12% (32%) ^a
		NBS, clorobenceno	30	8% (69%) ^a
		NCS, TOLUENO	30	20% / 47% ^a
99		NBS, benceno	30	14% (58%) ^a
		NCS, TOLUENO	30	17% (43%) ^a

Tabla 11. Rendimientos obtenidos en las síntesis de las isoxazolinas **92-99**, bajo irradiación microondas a 210 W de potencia en diferentes condiciones de reacción. (a) Rendimientos basados en C₆₀ reaccionado.

También se realizó la síntesis de alguno de estos derivados a temperatura ambiente (Tabla 12), pero se observó que el rendimiento obtenido era inferior al que se obtiene bajo irradiación microondas, además de necesitar un mayor tiempo de reacción (Tabla 11). E incluso en el caso del derivado 97, la reacción no se produce.



Compuesto	R	Condiciones	Tiempo	Rendimientos
92		NBS, benceno	24 h	14% (67 %) ^a
93		NBS, benceno	24 h	17 % (62 %) ^a
97		NBS, benceno	24 h	-----

(a) Rendimiento basado en C₆₀ reaccionado.

Tabla 12. Rendimientos obtenidos en las síntesis de las isoxazolininas **92**, **93** y **97**, a temperatura ambiente.

La purificación de los productos obtenidos **92-99** se llevó a cabo mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice, separándose en primer lugar el C₆₀ que queda sin reaccionar, con una mezcla de disolventes hexano/tolueno, y eluyendo después con tolueno el producto de cicloadición. A continuación, se realizaron tres lavados sucesivos con hexano, metanol y éter dietílico. En general, los nuevos cicloaductos sintetizados se obtuvieron con moderados rendimientos (16-36%).

La estructura de estos nuevos compuestos se determinó por las técnicas espectroscópicas habituales: ¹H-RMN, ¹³C-RMN, Uv-vis, IR-FT y espectrometría de masas.

Así, en el espectro IR-TF de todos estos derivados, se puede observar la banda de intensidad media característica de los organofullerenos, en torno a 525 cm^{-1} (Figura 59). Y los espectros de masas FAB/MS de los cicloaductos **92-99** muestran los picos MH^+ junto con varios picos de fragmentación, de los cuales el más importante es el que corresponde al C_{60} (720).

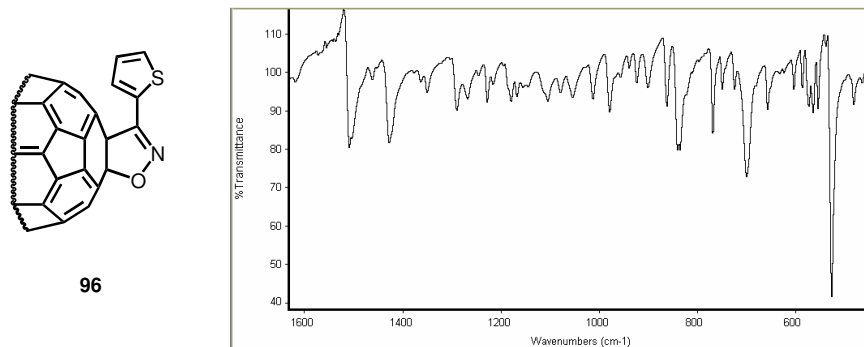


Figura 59. Espectro IR del compuesto **96** en pastilla de KBr.

En los espectros de ^1H -RMN aparecen las señales esperables y correspondientes a los distintos restos orgánicos en cada uno de los derivados sintetizados. Es interesante destacar el desapantallamiento observado en las señales de los protones más cercanos a la esfera de fullereno, en general, al pasar de la oxima precursora al derivado de fullereno. Así por ejemplo, en el espectro del derivado **95** en cloroformo se observan dos dobletes, centrados a δ 8.79 y δ 8.12 ppm ($J = 6.23$ Hz, $J = 1.83$ Hz), correspondientes a los dos tipos de hidrógenos del anillo de piridina (Figura 60). Estas señales se han desplazado a mayores valores de ppm, respecto al espectro de la oxima de partida, 0.15 y 0.61 ppm, respectivamente. Posteriormente se discutirá el comportamiento observado para estos derivados, con el fin de justificar las diferencias de desplazamientos observadas.

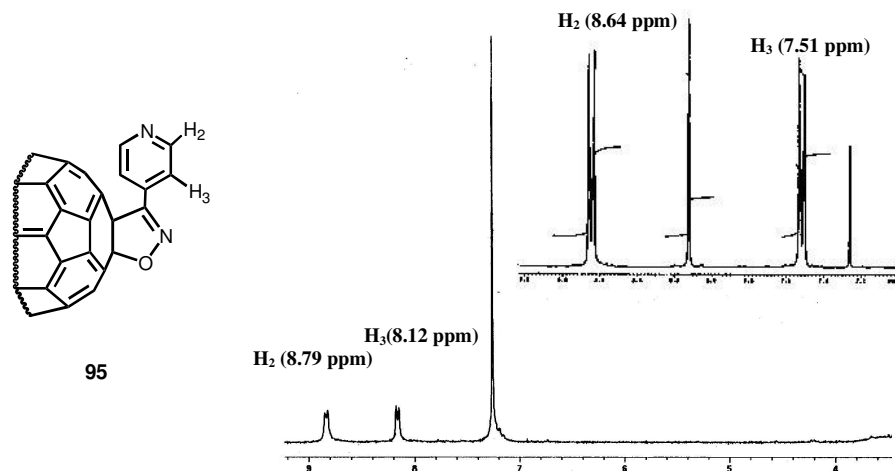


Figura 60. Espectro de ^1H -RMN del derivado **95**, y de la oxima de partida **90** (superior), en CDCl_3 .

Los espectros de ^{13}C -RMN, como cabía esperar, muestran las señales correspondientes a los carbonos sp^2 de la esfera de fullereno y dos señales, en torno a 80 ppm, correspondientes a los carbonos sp^3 además de todas las señales correspondientes al resto orgánico (Figura 61).¹⁴⁸

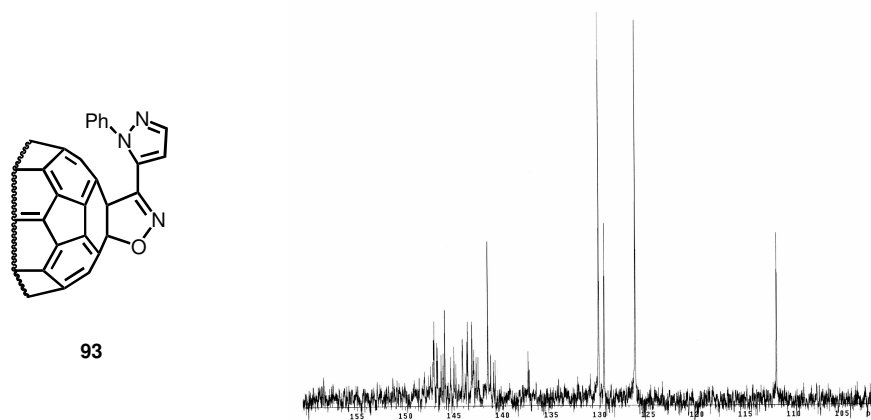


Figura 61. Espectro de ^{13}C -RMN del derivado **93**

¹⁴⁸Debido a la baja solubilidad de estos derivados, las dos señales correspondientes a los carbonos sp^3 de la esfera de fullereno, no se observan en todos los casos.

La estructura de estos derivados se confirma también con los espectros de Uv-vis, en los que se observa la banda de absorción débil característica de 1,2-dihidrofullerenos en torno a 430 nm.^{8b}

1.2.3. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO

Con el fin de determinar las propiedades electroquímicas de los compuestos sintetizados, se han estudiado las propiedades rédox de los compuestos **92-99** mediante voltamperometría cíclica a temperatura ambiente en *o*-diclorobenceno/acetonitrilo (4:1) como disolvente y utilizando perclorato de tetrabutilamonio como soporte electrolito. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 13, donde se comparan con los datos del C₆₀.

Los derivados **92-99** muestran un comportamiento electroquímico quasi-reversible con cuatro ondas de reducción (Figura 62) que corresponden a las primeras cuatro ondas de reducción del fragmento de [60]fullereno, en todos los casos.

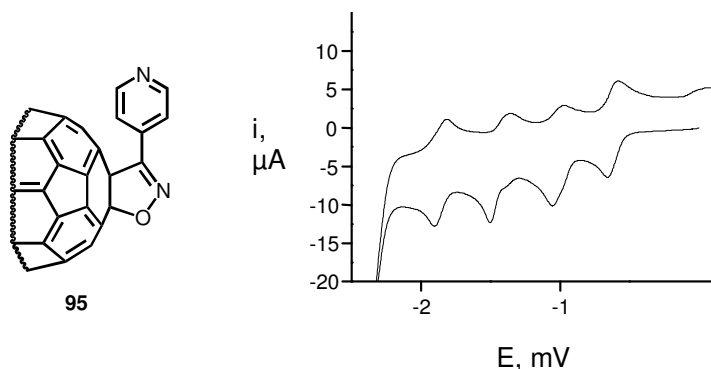


Figura 62. Voltamperometría cíclica del compuesto **95**.

Es importante, resaltar el hecho de que mientras la mayoría de los derivados de fullereno presentan valores del primer potencial de reducción superiores en aproximadamente 100 mV a los del propio C₆₀,^{15b,38b} los isoxazolino[60]fullerenos preparados muestran una afinidad electrónica análoga a la del C₆₀. Esto se atribuye al efecto

inductivo $-I$ que ejerce el átomo de oxígeno, que actúa disminuyendo la densidad electrónica de la esfera del fullereno.³⁶

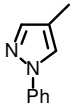



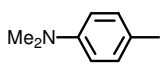
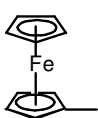

Compuesto	<i>R</i>	$E_{1/2}^1$ red	$E_{1/2}^2$ red	$E_{1/2}^3$ red	$E_{1/2}^4$ red
C₆₀		-0.65	-1.05	-1.50	-1.98
92		-0.62	-1.02	-1.45	-1.91
93		-0.63	-1.02	-1.46	-1.90
94	CH ₃	-0.63	-1.03	-1.52	-1.92
95		-0.62	-1.01	-1.43	-1.84
96		-0.63	-1.03	-1.46	-1.88
97		-0.65	-1.03	-1.51	-1.92
98		-0.65	-1.03	-1.51	-1.92
99		-0.65	-1.05	-1.45	-1.95

Tabla 13. Potenciales rédox para los compuestos **92-99** y **C₆₀**.

La Tabla 13 nos muestra como la presencia de los distintos fragmentos orgánicos al **C₆₀** ejerce una influencia poco importante sobre la afinidad electrónica del fullereno. Así, se puede observar que para los derivados **97** y **98**, donde se introducen grupos fuertemente dadores de electrones en la molécula, el primer potencial de reducción es idéntico al del **C₆₀**. La influencia sobre la esfera del [60]fullereno es mayor cuando se introducen sustituyentes moderadamente electrodadores (**92**, **93**, **94** y **96** y **99**) y electroattractores (**95**),

desplazando el valor del primer potencial de reducción a valores más positivos (de 20 a 30 mV) en comparación con el C_{60} , mejorando, de este modo, el carácter aceptor de la molécula de fullereno.

La buena capacidad aceptora de electrones de estos derivados, superior en unos 130 mV a la de otros derivados de C_{60} , como las fulleropirrolidinas, y análoga o ligeramente mejor a la del C_{60} , hace que los derivados de isoxazolinofullereno sean unos interesantes candidatos para la preparación de sistemas dador-aceptor que puedan experimentar transferencia de carga fotoinducida, de gran interés en la preparación de sistemas fotovoltaicos artificiales. Además, la mayor solubilidad de estos derivados en comparación con el C_{60} es una ventaja añadida.

1.2.4. ESTUDIO FOTOFÍSICO

1.2.4.1. ESPECTROS DE ABSORCIÓN

Con el objetivo de estudiar las propiedades fotofísicas de los nuevos derivados sintetizados, se midieron los espectros de absorción de dichos compuestos en distintos disolventes.

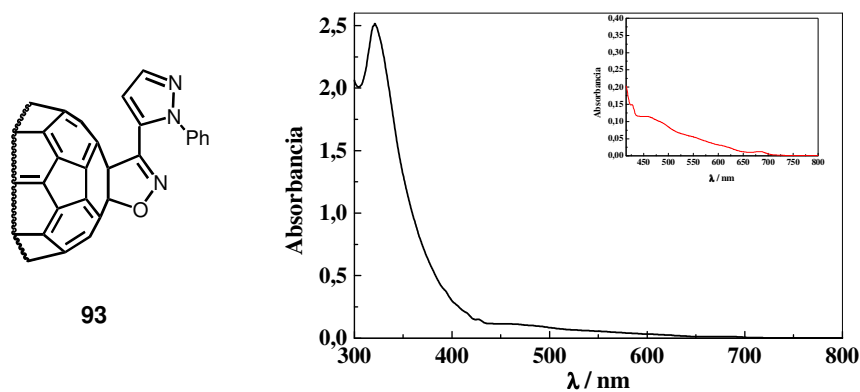


Figura 63. UV-vis del derivado **93** (300-800 nm, 400 –800 nm (superior)) en ciclohexano.

Los espectros de UV-vis de esta familia de cicloaductos presentan un máximo característico del C_{60} y sus derivados en torno a 320 nm, y como ya se ha

indicado anteriormente, la típica banda débil de absorción alrededor de 430 nm, la cual es característica de los monoadductos sustituidos en el enlace [6,6] del [60]fullereno, y además una banda débil de absorción con un máximo alrededor de 690 nm, correspondiente a la transición ($0 \rightarrow 0^*$) (Figura 63).

Por otra parte, el espectro UV-vis de estos compuestos no corresponde exactamente a la suma de los espectros UV-vis del C_{60} y el resto orgánico unido a él, sino que en todos los casos estudiados, como se describe en la Tabla 14, se observa una banda ancha en la región 440-650 nm, la cual se desplaza al rojo según aumenta la polarizabilidad del disolvente, relacionada con el índice de refracción (n) de acuerdo con la ecuación de Lorenz-Lorentz¹⁴⁹ (Figura 64). La presencia y comportamiento de esta banda ancha ha sido atribuida a la existencia de un proceso de transferencia de carga, en el estado fundamental, entre el resto orgánico y el C_{60} .^{37b,62,56b,150}

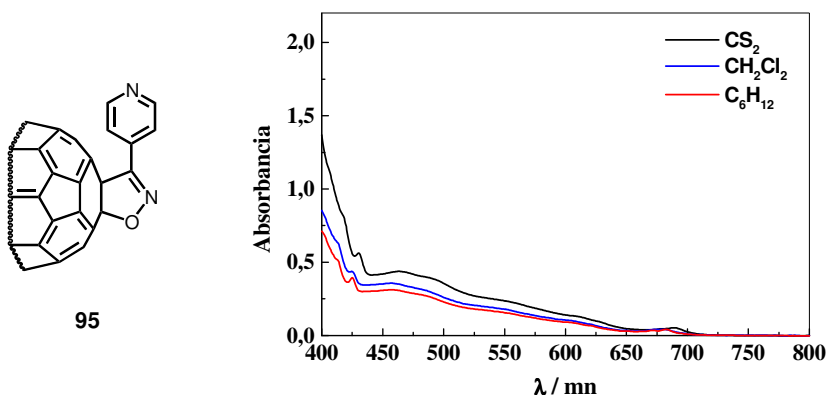


Figura 64. Espectro UV-vis del derivado **95** en distintos disolventes.

¹⁴⁹ La polarizabilidad de los disolventes es relacionada con el índice de refracción (n), de acuerdo con la ecuación de Lorenz-Lorentz. Reichardt Ch, "Solvents and Solvents Effects in Organic Chemistry", VCH, Weinheim, (1990).

¹⁵⁰ K.B. Simonsen, V.V. Konovalov, A. Konovalova, T. Kawai, M.P. Cava, L.D. Kispert, R.M. Metzger, J. Becher, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1999), 657.

Derivado	λ (nm), (log ϵ (L/Mol.cm))		
	Ciclohexano	CH ₂ Cl ₂	CS ₂
92	425 (5.04), 448 (4.89), 484 (4.89), 541 (5.69), 673 (3.89), 684 (3.95)	424 (5.34), 450 (5.19), 487 (5.09), 543 (4.90), 682 (5.18)	430 (5.45), 462 (5.29), 493 (5.17), 547 (4.97), 681 (4.21), 691 (4.26)
93	425 (5.29), 448 (5.18), 477 (4.39), 540 (4.12), 674 (4.25), 685 (4.34)	425 (4.55), 458 (4.47), 482 (4.69), 544 (4.46), 681 (3.61)	430 (5.10), 463 (4.99), 487 (4.94), 543 (4.73), 682 (4.00), 691 (4.06)
94	425 (5.28), 455 (4.14), 539 (4.90), 674 (4.29), 685 (4.36)	424 (5.30), 456 (5.19), 541 (4.95), 683 (4.31)	430 (5.43), 462 (5.29), 551 (5.05), 684 (4.40), 693 (4.45)
95	425 (5.29), 452 (5.19), 518 (4.98), 671 (4.24), 682 (4.32)	426 (5.33), 454 (5.25), 523 (5.02), 680 (4.32)	430 (5.45), 463 (5.34), 542 (5.09), 679 (4.36), 689 (4.42)
96	425 (4.92), 445 (4.83), 539 (4.40), 684 (3.47)	424 (5.16), 449 (5.07), 539 (4.82), 674 (4.27)	428 (5.45), 461 (5.30), 554 (4.95), 690 (4.19)
97	425 (3.20), 454 (3.11), 478 (3.05), 543 (2.71), 684 (1.98)	425 (3.43), 464 (3.37), 547 (3.25), 684 (2.50)	430 (3.38), 455 (3.34), 468 (3.36), 487 (3.36), 543 (3.31), 692 (2.46), 845 (2.46)
98	425 (3.24), 455 (3.13), 484 (3.08), 549 (2.95), 684 (2.69), 847 (1.74)	425 (3.39), 455 (3.28), 486 (3.20), 543 (3.05), 675 (2.66)	430 (3.64), 455 (3.49), 486 (3.41), 549 (3.21), 691 (2.89), 847 (1.30)
99	424(3.13), 455 (3.04), 544 (2.75), 680 (2.30), 852 (1.30)	424 (3.31), 450 (3.20), 544 (2.87), 679 (2.23)	430 (3.43), 450 (3.31), 544 (2.95), 689 (2.19), 834 (1.00)
n	1.4242	1.4262	1.6275

Tabla 14. Datos de absorción para los compuestos **92-99** en diferentes disolventes.

Sin embargo, dado que en algunas de las moléculas presentadas en este trabajo no hay fuertes electrodadores, se puede sugerir que los complejos de transferencia de carga se formarían en estos casos entre los pares de electrones libres del átomo de oxígeno y la molécula de C₆₀ debido a la proximidad de estos dos fragmentos (Figura 65).

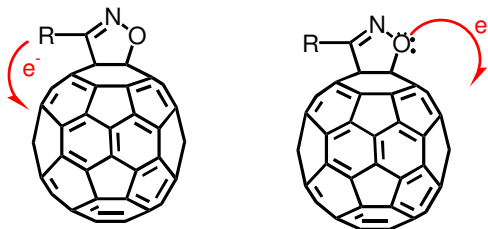
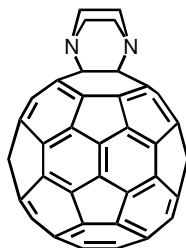


Figura 65

En este sentido, Sun y col.⁸⁰ han señalado que el espectro Uv-vis del amino derivado **39** (Figura 66) muestra una transferencia electrónica intramolecular debido a la corta distancia existente entre el átomo de nitrógeno y la molécula de C₆₀.



39

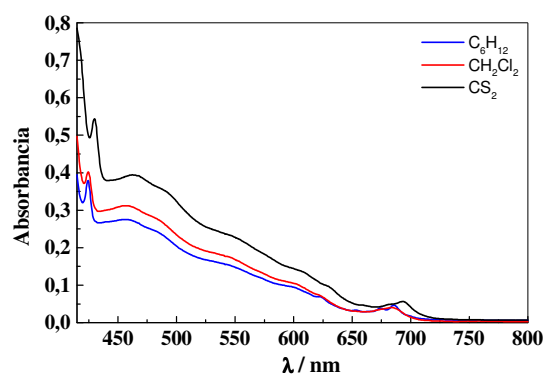
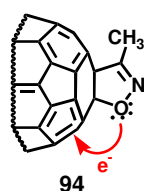
Figura 66

Con el fin de estudiar esta posible interacción entre el par de electrones libres del oxígeno y la esfera del C₆₀, se investigó la evolución del espectro de UV-vis del derivado **94** al adicionarle ácido sulfúrico (Figura 67(b)) y se observó un desplazamiento hipocrómico en esta banda ancha, explicable como consecuencia de la protonación del átomo de oxígeno del anillo de isoxazolina y por tanto, bloqueo del par electrónico, imposibilitando la transferencia electrónica.⁶⁹

Cuando un fragmento fuertemente electrodador, como el grupo N,N-dimetilanilina, se incorpora a la molécula, como en el caso de la díada **97**, aparece una nueva banda ancha en la región de 550-650 nm (Figura 68); esta banda es particularmente intensa cuando se utiliza sulfuro de carbono, que es el disolvente más polarizable, indicando la existencia de una transferencia electrónica desde el par de electrones libre del

átomo de nitrógeno, además de la que tiene lugar desde el átomo de oxígeno. Al adicionar ácido trifluoroacético a la disolución de esta molécula en sulfuro de carbono, esta banda en torno a 550 nm desaparece (al igual que la banda a 450 nm), lo que se atribuye a la protonación del átomo de nitrógeno del resto orgánico.

(a)



(b)

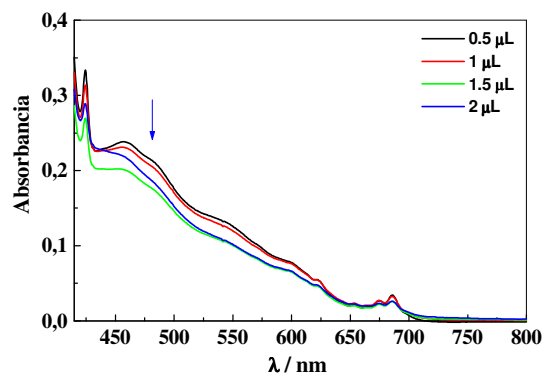
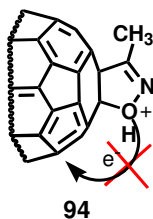


Figura 67. (a) Espectro UV-Vis a temperatura ambiente de **94** en ciclohexano, diclorometano y sulfuro de carbono. (b) Espectro UV-Vis de **94** en diclorometano, al adicionarle H_2SO_4 al 98%.

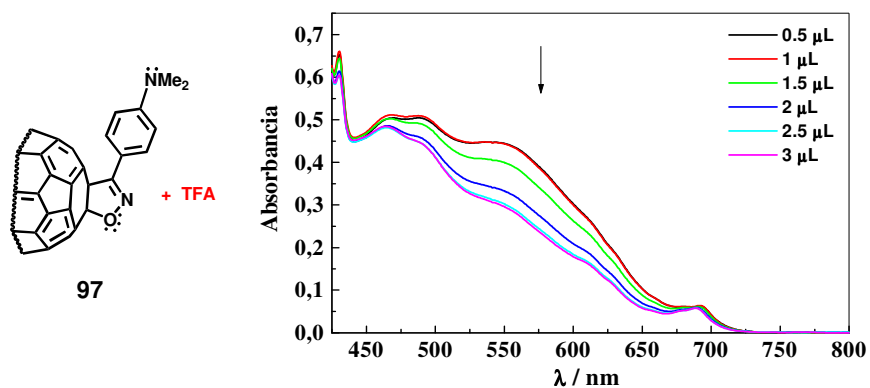


Figura 68. Espectro UV-Vis a temperatura ambiente de **97** en sulfuro de carbono adicionándole TFA.

En el caso del compuesto **97**, se comprueba que la transferencia electrónica estaría facilitada también en disolventes menos polares debido tanto a la mayor capacidad aceptora de la esfera de C_{60} , como a la mayor fuerza electrodadora del resto *N,N*-dimetilamino.

Por tanto, se ha mostrado que los espectros de absorción de todos los derivados sintetizados indican una transferencia electrónica en estado fundamental, basándonos en la observación de la evolución de la banda ancha en la región de 450-550 nm con la polaridad del disolvente utilizado. La existencia de esta interacción será posteriormente confirmada por estudios de 1H -RMN en distintos disolventes (ver capítulo 3).

1.2.4.2. ESPECTROS DE FLUORESCENCIA

Las propiedades del estado excitado de derivados funcionalizados de C_{60} constituyen una excelente herramienta para la detección y el estudio de procesos de transferencia fotoinducida en sistemas dador-aceptor.⁷⁰

Como ya se ha comentado en los antecedentes de este trabajo, la irradiación del C_{60} o sus derivados con luz UV o visible, conduce a la formación del estado excitado singlete (S_1), cuya vida media es del orden de nanosegundos, el cual evoluciona rápidamente al estado excitado triplete (de mayor vida media, del orden de la decena de μs), con un rendimiento cuántico próximo a la unidad. La desactivación del estado excitado singlete se produce mediante fluorescencia, presentando emisión (correspondiente a la transición $0^* \rightarrow 0$) aproximadamente a 710-720 nm.

Con el objetivo de estudiar las propiedades fotofísicas de los nuevos sistemas isoxazolino[60]fullereno sintetizados **92-99**, se midieron los espectros de fluorescencia de estos nuevos derivados en ciclohexano, a temperatura ambiente, bajo excitación a 430 nm (Figura 69). A esta longitud de onda de excitación sólo puede excitarse el fragmento de C_{60} . Con las excepciones de los cicloaductos que contienen el grupo *N,N*-dimetilnilino (**97**) y ferroceno (**98**), todos los compuestos muestran espectros similares que son comparables a los de otros derivados de fullereno.

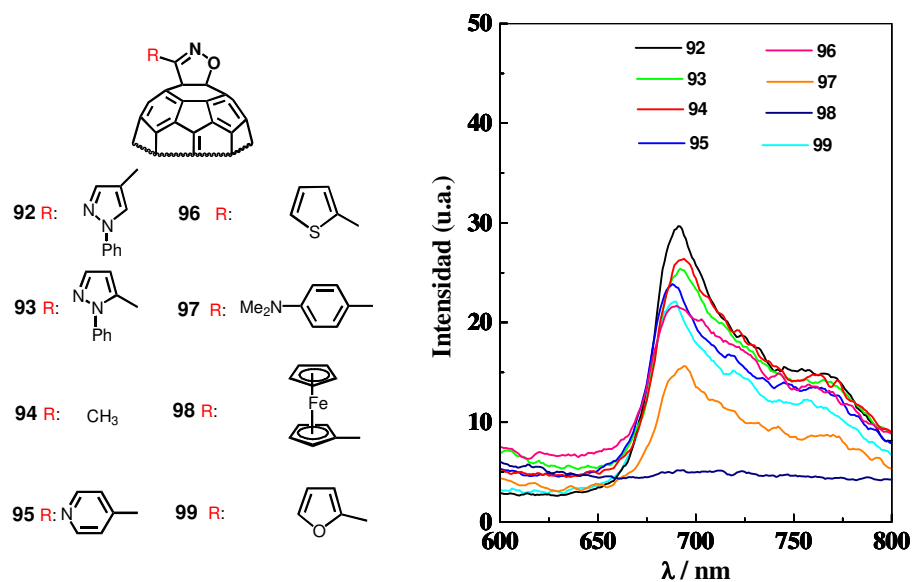
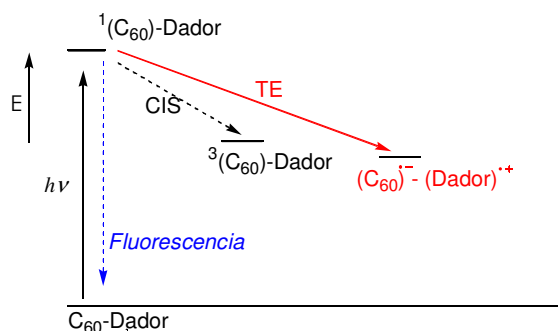


Figura 69. Espectro de fluorescencia de los compuestos **92-99** en ciclohexano.

El espectro de cada uno de los cicloaductos presenta un máximo alrededor de 690 nm y un hombro alrededor de 760 nm (característico de los derivados de C_{60} y correspondiente a la desactivación del estado excitado triplete del fullereno).⁶⁹ En todos los casos se emplearon disoluciones con la misma absorbancia y por lo tanto la intensidad de fluorescencia puede correlacionarse con el rendimiento cuántico.

Los resultados obtenidos sugieren que en presencia de disolventes no polares como ciclohexano, los compuestos **97** y **98**, podrían presentar transferencia electrónica fotoinducida, debido a la menor intensidad de fluorescencia observada en el máximo de emisión en torno a 700 nm en comparación con la observada para el resto de los derivados estudiados (Figura 69 y Tabla 15), que sería indicio de la existencia de un camino extra de desactivación del estado excitado singlete del C_{60} (Esquema 46).

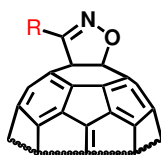


Esquema 46

El efecto del disolvente sobre el espectro de fluorescencia se examinó mediante las medidas de fluorescencia utilizando benzonitrilo y, en algunos casos, tolueno como disolvente

Tal y como se puede observar en la Tabla 15, todos los compuestos muestran un desplazamiento solvatocromático hacia el rojo (con un máximo alrededor de 700 nm), cuando el espectro de fluorescencia se realiza en benzonitrilo (disolvente polar). Este desplazamiento hacia el rojo que experimentan los espectros de los compuestos **92-99**, realizados en benzonitrilo

comparado con los máximos observados en ciclohexano ha sido asignado en otras díadas fullereno-dador a un proceso de transferencia de carga.⁶²



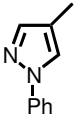



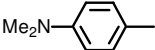
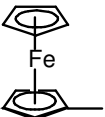

Compuesto	<i>R</i>	Máximos (nm)						
		Ciclohexano			Benzonitrilo			
92		692 29.645	723 18.687	754 15.310	698 22.809			
93		692 25.394	766 14.106			698 20.509	764 11.453	
94	CH ₃	693 25.940	761 14.625			702 19.633		
95		688 23.846	717 16.806	745 14.006	760 13.524	703 18.313		
96		691 21.397	758 13.559			698 19.623		
97		693 15.140	766 8.651			693 2.684	722 2.421	763 1.858
98		693 5.047	707 5.039	745 4.652	----- 0			
99		688 21.758	719 14.940	757 12.118	704 10.950		764 6.102	

Tabla 15. Datos de fluorescencia de los compuestos **92-99**.

En todos los casos en que se utilizó benzonitrilo como disolvente, se observó una desactivación de la fluorescencia al comparar con los espectros recogidos utilizando ciclohexano y tolueno como disolvente (Figura 70).

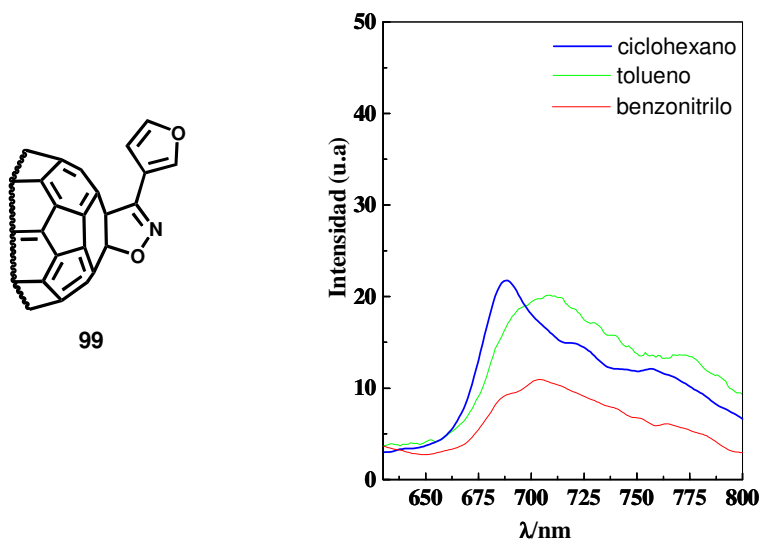


Figura 70. Espectros de fluorescencia del compuesto **99**.

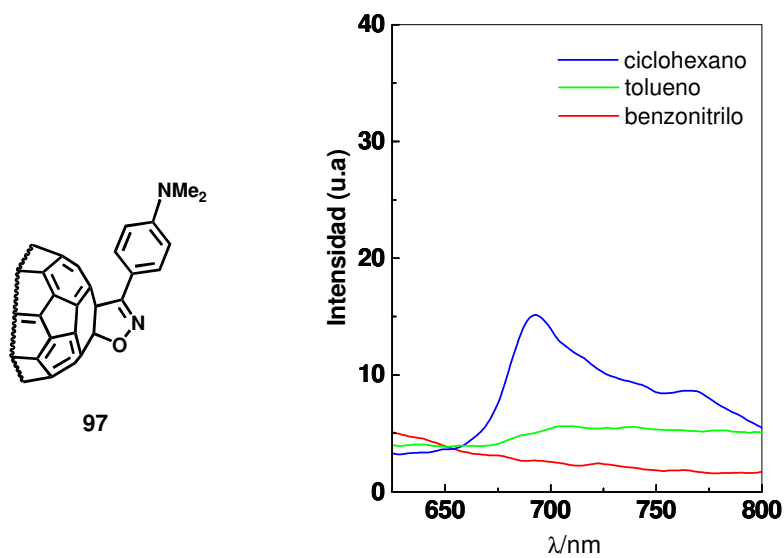


Figura 71. Espectro de fluorescencia del derivado **97**.

Esta desactivación de la fluorescencia es más intensa cuando se incorpora un fragmento electrodonador a la molécula, como en el caso de **97**, donde la fluorescencia en tolueno es muy débil y llega a ser prácticamente inexistente en benzonitrilo (Figura 71).

Por lo tanto, podemos concluir que, la desactivación parcial en la fluorescencia que presentan los compuestos estudiados puede ser atribuida a una interacción de transferencia de carga entre el grupo dador y el C₆₀. Sin embargo, debido a que la mayoría de los nuevos derivados preparados no presentan restos orgánicos con una gran capacidad electrodadora, se puede deducir que la transferencia electrónica tendría lugar desde los pares libres de electrones del átomo de oxígeno del anillo de isoxazolina al estado excitado del C₆₀. Esta interacción sería más intensa en aquellos sistemas que además, contengan fuertes electrodadores como sustituyentes (**97**, **98**).

1.2.4.3. ESPECTROS DE ABSORCIÓN TRANSITORIA

Con objeto de conocer más en detalle los procesos fotofísicos en este tipo de compuestos, hemos obtenido los espectros de absorción transitoria en tiempo resuelto del isoxazolino[60]fullereno **92**, utilizando un equipo de láser flash fotólisis a escala de nanosegundos.¹⁵¹

En la Figura 72 se muestran los diferentes espectros de absorción transitoria recogidos después de la excitación de la díada **92** (A₅₃₂= 0.091 en benzonitrilo) con un pulso corto (9ns) de láser a 532 nm. Estos espectros presentan máximos a 360 nm, 700 nm y 990 nm. Los máximos a 360 y 700 nm se asignan a la absorción del triplete fullereno,¹⁵² mientras que la absorción en la región >980 nm, es característica de la formación del anión radical fullereno.¹⁵³

La absorción a 700 nm desaparece completamente cuando se pasa del espectro (1) al espectro (6), recogido éste último a 4.5X10⁻⁶ segundos después del pulso láser, mientras que la absorción a 360 nm no desaparece. Esta absorción residual que se observa en el rango 350-450 nm con un máximo a 360 nm, podría asignarse al radical catión formado en el fragmento dador.

¹⁵¹ Estudio realizado en la Universidad Autónoma de Barcelona por el Dr. J.L. Bourdelande.

¹⁵² R.V. Bensasson, T. Hill, C. Lambert, E.J. Land, S. Leach, T.G. Truscott, *Chem. Phys. Letters*, 201, (1993), 326.

¹⁵³ L. Biczok, H. Linschitz, R.I. Walter, *Chem. Phys. Letters*, 195, (1992), 339.

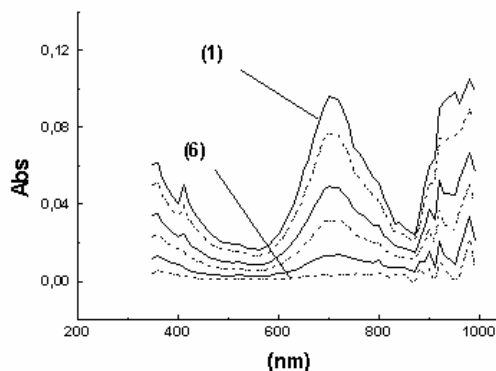


Figura 72. Espectro de absorción transitoria de una solución de **92** ($A_{532} = 0.091$). $\lambda_{ex} = 532$ nm; energía láser: 35.1 mJ por pulso; ancho de pulso: 9ns. (1): 0.250 E-6, (2): 0.50 E-6, (3): 1.00 E-6, (4): 1.50 E-6, (5): 2.50 E-6, (6): 4.50 E-6 segundos después del láser flash.

La desactivación a 700 nm es monoexponencial ($k_{700} = 9.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$), y el tiempo de vida que se deduce es de $\tau = 1.1 \mu\text{s}$, mucho más corto que el tiempo de vida del triplete del C_{60} ($>40 \mu\text{s}$ dependiendo del disolvente),¹⁵⁴ indicando que podría tener lugar un eficiente camino de desactivación, como sería una transferencia electrónica desde el fragmento dador al estado triplete del fullereno.

Por otro lado, a la absorción a 990 nm también le sigue una desactivación monoexponencial, siendo la constante de velocidad que se deduce $k_{990} = 6.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Y se asignaría a la formación del radical anión fullereno cuyo tiempo de vida es de $\tau = 1.5 \mu\text{s}$ (Esquema 47).

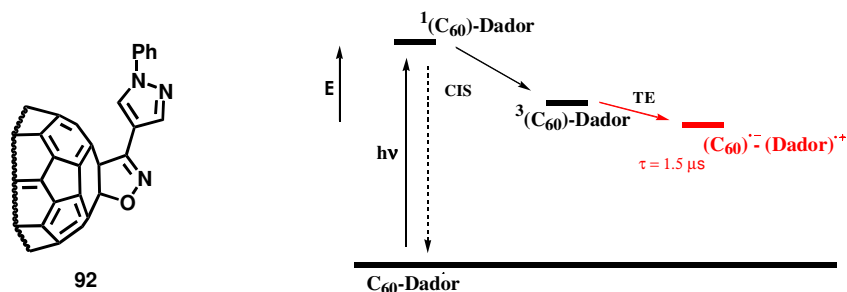
Normalmente, la especie con separación de cargas (anión radical-cation radical) se forman a partir del fullereno singlete y recombinan a escala de subnanosegundos,¹⁵⁵ sin embargo, se han descrito algunas transferencias electrónicas desde los estados triplete y recombinaciones a escala de nanosegundos.¹⁵⁶ En nuestro caso, las señales a 990 nm (anión radical) y 700 nm (triplete) aparecen al mismo tiempo y se desactivan con una constante

¹⁵⁴ D.K. Palit, A.V. Sapre, J.P. Mittal, C.N.R. Rao, *Chem. Phys. Letters*, 195, (1992), 1.

¹⁵⁵ D.K. Palit, H.N. Ghosh, H. Pal, A.V. Sapre, J.P. Mittal, R. Seshadri, C.N.R. Rao, *Chem. Phys. Letters*, 198, (1992), 113.

¹⁵⁶ a) J.W. Arbogast, C.S. Foote, M. Kao, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, (1992), 2277; b) J.V. Caspar, Y. Wang, *Chem. Phys. Lett.*, 218, (1994), 221; c) D.K. Palit, H.N. Ghosh, A.V. Sapre, J.P. Mittal, *Chem. Phys. Lett.*, 265, (1997), 365.

similar, así, no se puede excluir la formación del anión radical por transferencia electrónica desde el estado excitado triplete. Ya que, se puede afirmar que el tiempo de vida de estos radicales es inusualmente largo.



Esquema 47. Esquema de desactivación de la díada **92**.

Como conclusión, podemos decir que el estudio de los espectros de absorción transitoria del derivado **92** soporta la teoría de una transferencia electrónica desde el fragmento dador de la díada al triplete del C₆₀.

1.2.5. GEOMETRÍA Y ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

Con el propósito de disponer de mayor información sobre la geometría y propiedades electrónicas de los cicloadductos preparados, se llevaron a cabo cálculos a nivel semiempírico.¹⁵⁷ La Figura 73 muestra la conformación más estable para los cicloadductos **95** (a) y **96** (b), aunque son posibles otras conformaciones que difieren ligeramente en energía. Y se puede observar como en el derivado **95** el anillo de piridina se encuentra girado 52.1° con respecto al anillo de isoxazolina, mientras que en **96** los dos anillos son coplanares.

¹⁵⁷ La geometría de las diversas moléculas fue optimizada previamente mediante cálculos de mecánica molecular MM + y posteriormente a nivel semiempírico PM3 mediante el programa Hyperchem 5.1.

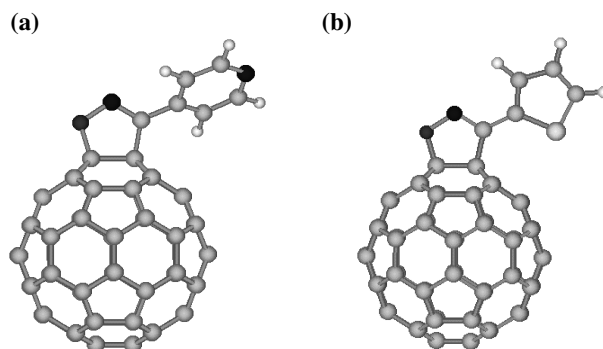
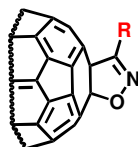


Figura 73. Conformaciones más estables de **95** (a) y **96** (b).



Compuesto	R	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE^a
C₆₀		-9.48	-2.88	-6.60
92		-9.18	-2.91	-6.26
93		-9.40	-3.00	-6.40
94	CH ₃	-9.36	-2.97	-6.39
95		-9.42	-3.02	-6.40
96		-9.32	-2.92	-6.40
97		-8.86	-2.94	-5.92
99		-9.32	-2.93	-6.39

^a $\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$

Tabla 16. Niveles HOMO y LUMO calculados para el C₆₀ y la díadas **92-97**, **99**.

Por otra parte, los niveles de energía LUMO calculados para los sistemas estudiados (Tabla 16) son más negativos que los del propio C_{60} , lo que está de acuerdo con los valores del primer potencial de reducción determinados experimentalmente (Tabla 13) para las díadas 92-97 y 99.

Como se muestra en la Tabla 16, los intervalos de energía HOMO-LUMO calculados son en todos los casos menores que el C_{60} . Además, estos intervalos de energía son todos similares, con excepción de la díada **97**, que presenta un valor significativamente más bajo, que indicaría la posibilidad de una transferencia electrónica más fácil.

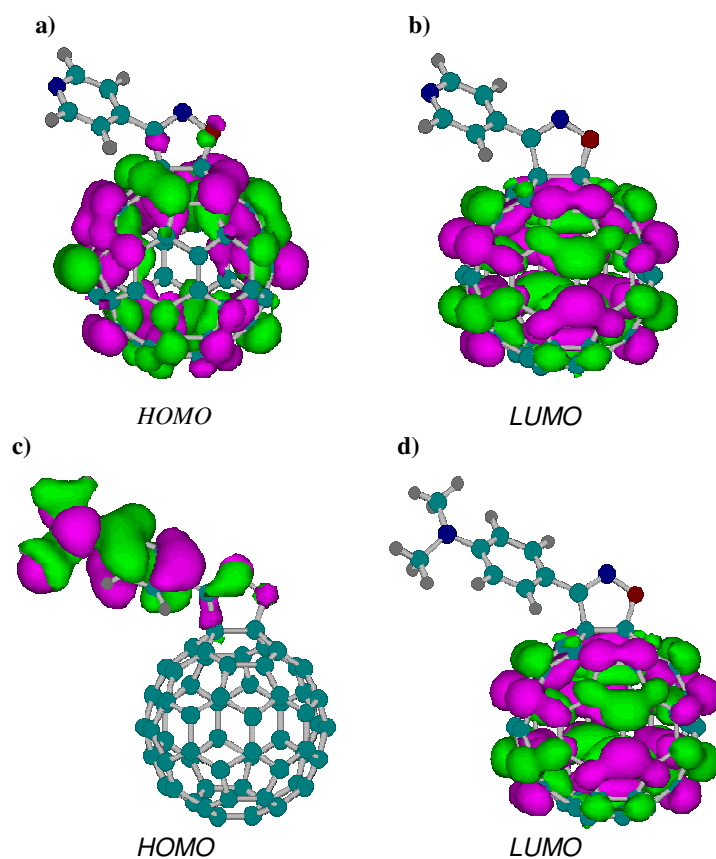


Figura 74. Cálculos PM3 de los orbitales frontera de **95** y **97**: (a) HOMO de **95**. (b) LUMO de **95**. (c) HOMO de **97**. (d) LUMO de **97**.

Por otro lado, la Figura 74 muestra los orbitales frontera de los cicloaductos piridino (**95**) y *N,N*-dimetilamino (**97**). En ambos casos, el LUMO, como se esperaba, se encuentra centrado en la molécula de fullereno (Figura 74 b y d), pero la distribución de los niveles HOMO es bastante diferente en estas moléculas. Mientras que el HOMO en el derivado **95** (Figura 74 a) se encuentra centrado el fullereno, en el derivado **97** se condensa en el resto *N,N*-dimetilamino (Figura 74 c) y su valor es significativamente más alto que en los otros derivados, este hecho puede explicar el comportamiento fotofísico diferente de estos cicloaductos.

Finalmente se calcularon las cargas netas en el esqueleto base de los isoxazolino[60]fullerenos estudiados y otros esqueletos correspondientes a los espaciadores más utilizados para unir grupos electrodadores al [60]fullereno (Figura 75).

Los cálculos teóricos muestran que la carga neta en ambos átomos sp^3 del C_{60} soportan una carga más positiva (+ 0.192) en el caso de los isoxazolinofullerenos (Figura 75 a) que en los otros dos casos estudiados (+ 0.116 y ± 0.146 , respectivamente). Además, la carga neta de la molécula de C_{60} es ligeramente positiva (+ 0.048) para isoxazolino[60]fullerenos, mientras que es negativa para los otros dos cicloaductos [- 0.112 para pirrolidino[60]fullerenos (Figura 75 b) y -0.117 para los cicloaductos *o*-quinodimetanos (Figura 75 c)].

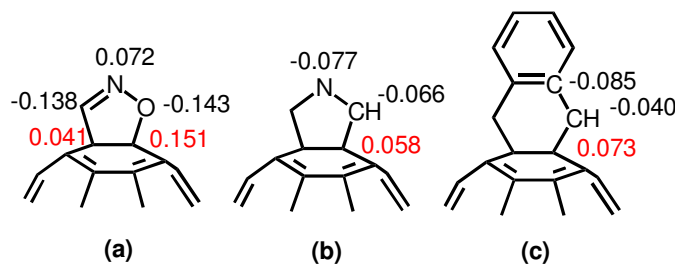


Figura 75. Cálculo-PM3 de las cargas netas en el esqueleto básico de los derivados de fullereno.

Una carga más positiva sobre el C_{60} está de acuerdo con una mejor afinidad electrónica, una situación que es coherente con los resultados obtenidos en los análisis de voltamperometría cíclica para los cicloaductos estudiados en este trabajo.

1.3. CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes de este capítulo son las siguientes:

1. Se ha puesto a punto un nuevo método de síntesis para la preparación “one pot” de isoxazolino[60]fullerenos a partir de oximas.
2. Por este procedimiento se han obtenido una serie de derivados con sustituyentes de diferente naturaleza demostrando su generalidad.
3. El comportamiento electroquímico de los isoxazolino[60]fullereno preparados ha sido estudiado mediante voltamperometría cíclica. Los resultados obtenidos demuestran que los cicloaductos estudiados presentan un valor del primer potencial de reducción igual o ligeramente más positivo al del C₆₀, lo que supone una clara mejora de la afinidad electrónica respecto a otros derivados de fullereno como los pirrolidino[60]fullereno.
4. Aunque la influencia de los sustituyentes sobre el valor de los potenciales de reducción es pequeña, se observa una mejora de la capacidad aceptora de la molécula con la introducción de sustituyentes electroattractores.
5. El estudio de los espectros de absorción demuestra la existencia de una interacción electrónica entre el resto orgánico y la molécula de C₆₀ en estado fundamental, basándonos en la evolución de la banda ancha observada en la región de 450-550 nm.
6. La desactivación parcial de la fluorescencia observada en algunos de los casos estudiados, indica la existencia de una transferencia de carga entre el fragmento dador y el estado excitado del fullereno.
7. Los estudios fotofísicos revelan un tiempo inusualmente corto de vida del triplete del fullereno que demuestra la formación del estado con separación de cargas, el cual tiene una vida media de 1.5 μ s.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

CAPITULO 2

2. SÍNTESIS Y ESTUDIO DE SISTEMAS PIRAZOLINO[60]FULLERENO

2.1. PLAN DE TRABAJO

Como ya se ha indicado en esta memoria, el interés que han suscitado los procedimientos para la obtención de energía solar como una alternativa a los combustibles fósiles han dado lugar a un gran esfuerzo en la búsqueda de sistemas fotosintéticos artificiales.^{71c} Una etapa fundamental de estos sistemas es un proceso de transferencia electrónica fotoinducida. Así, el tipo de moléculas que darían lugar a este tipo de procesos contienen un fragmento dador (D) y otro aceptor (A) que pueden presentarse covalentemente unidos (transferencia intramolecular) o no covalentemente unidos (proceso intermolecular). En este campo, es interesante la utilización de fullerenos como dispositivos moleculares debido a sus propiedades electroquímicas y fotofísicas.

Como consecuencia del desarrollo de los diferentes métodos de síntesis para preparar derivados de C₆₀, se han preparado varios sistemas dador-espaciador-fullereno, y en algunos casos se han observado procesos de separación de carga intramolecular fotoinducida, como ya se ha visto tanto en los antecedentes de esta memoria, como en el capítulo anterior.

Así, se han utilizado principalmente, tres métodos para preparar díadas Dador-C₆₀, tal y como se indica en la Figura 76: fulleropirrolidinas (A), cicloaductos Diels-Alder (B) y metanofullerenos (C).^{144b} Sin embargo, la derivatización del C₆₀ a través de estos espaciadores disminuye la afinidad electrónica de la esfera de C₆₀ y produce un desplazamiento de los potenciales de reducción a valores más negativos alrededor de 100mV.^{15b} Este comportamiento ha sido explicado en términos de una pérdida de conjugación del fullereno, que produce que el LUMO llegue a ser más alto en energía que el del C₆₀.

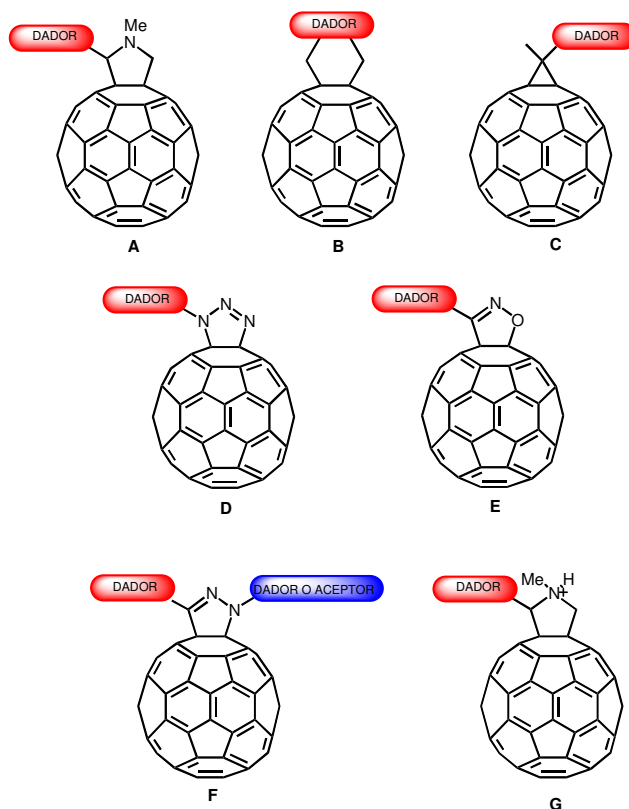


Figura 76

Se han llevado a cabo algunos trabajos con el fin de mejorar la capacidad aceptora del C_{60} , y, como consecuencia, conseguir un comportamiento más eficiente de la esfera de C_{60} en procesos de transferencia de carga.^{39a,145} Así, se ha comprobado que el efecto inductivo que ejercen los grupos orgánicos utilizados en la derivatización del fullereno sobre esta molécula, constituye el factor más importante en la determinación de las propiedades rédox de los organofullerenos.³⁹ De este modo, sería de gran interés conseguir un procedimiento sencillo para preparar díadas o tríadas Dador- C_{60} con similar, o incluso mejor, afinidad electrónica que el propio C_{60} . El método más inmediato es la utilización de derivados de fullereno dotados con átomos electronegativos o electrodeicientes, directamente unidos al C_{60} (Figura 76 (D, E, F)), tal y como ya se ha visto en el capítulo anterior de este trabajo.

Por otro lado, ya se ha comentado que las cicloadiciones 1,3-dipolares constituyen una poderosa herramienta para preparar derivados de fullereno. Sin embargo, la funcionalización del C_{60} utilizando dipolos 1,3-nitrilimina para dar lugar a pirazolino[60]fullerenos ha sido escasamente utilizada.³⁷

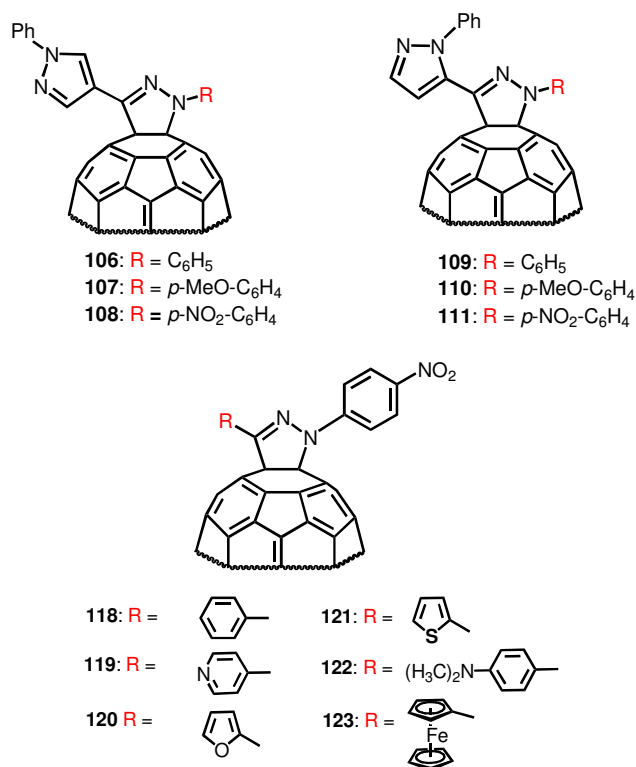


Figura 77

En este contexto, nos planteamos la síntesis de una serie de nuevos derivados dador-aceptor pirazolino[60]fullerenos (**106-111**, **118-123**) (Figura 77) conteniendo diferentes grupos funcionales como sustituyentes, para determinar sus propiedades electrónicas mediante estudios de electroquímica, UV-vis y fluorescencia, y evaluar así su posible utilización para preparar sistemas capaces de experimentar procesos de transferencia electrónica fotoinducida.

Por último, con objeto de estudiar la influencia de la naturaleza de los heterociclos unidos a la esfera de fullereno sobre sus propiedades electroquímicas, se prepararon y estudiaron como compuestos modelo, los nuevos derivados pirrolidino[60]fullereno (**124** y **125**) así como el compuesto **9** (Figura 78).

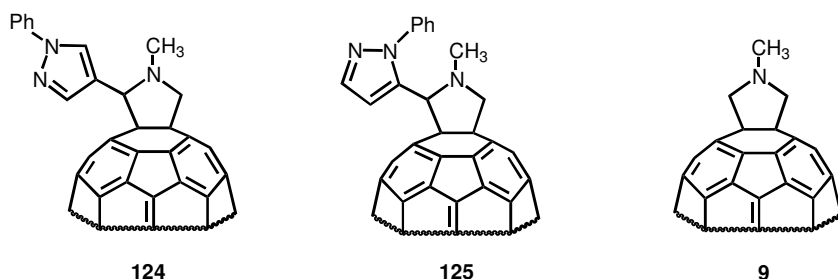


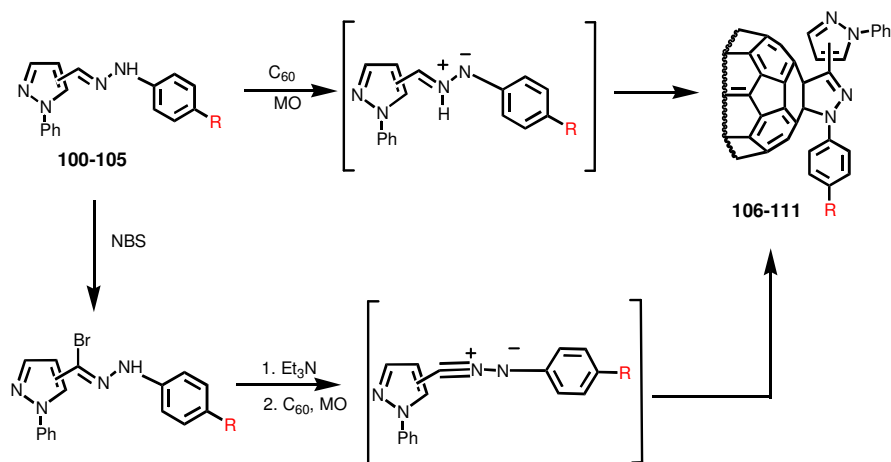
Figura 78

2.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En principio, son posibles dos procedimientos para la obtención de las díadas **106-111**. El primero de ellos implica una tautomerización térmica hidrazona-azometilimina y una posterior cicloadición al C_{60} , mientras que el segundo requiere la preparación de la nitrilimina a partir de la halohidrazona y la posterior cicloadición al fullereno (Esquema 48).

Basados en la experiencia de nuestro grupo de investigación, que había llevado a cabo con éxito las reacciones de cicloadición de azometiniminas a dobles enlaces bajo irradiación microondas con buenos rendimientos,¹⁵⁸ decidimos aplicar el método a la síntesis de derivados de pirazolino[60]fullerenos. Sin embargo, este método proporciona los correspondientes cicloaductos en muy bajos rendimientos en los casos estudiados (109: 6% tras irradiación a 210 W durante 120 min en 1,2,3-triclorobenceno como disolvente; 110: trazas, en idénticas condiciones). De este modo, el método que hemos seguido para la preparación de los derivados de C_{60} objeto de este estudio, es la cicloadición 1,3-dipolar de la correspondiente nitrilimina al C_{60} (Esquema 48).

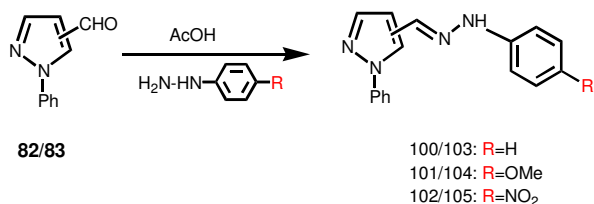
¹⁵⁸ A. Arrieta, J.R. Carrillo, F.P. Cossio, A. Díaz-Ortiz, M.J. Gómez-Escalonilla, A. de la Hoz, F. Langa, A. Moreno, *Tetrahedron*, **54**, (1998), 13167.



Esquema 48

2.2.1. SÍNTESIS DE LAS SUBUNIDADES DADORAS Y ACEPTORAS

Para la preparación de los cicloaductos **106-108** y **109-111** fue necesario sintetizar previamente los aldehídos precusores 4-formil-1-fenilpirazol¹⁵⁹ (**82**) (Esquema 42) y 5-formil-1-fenilpirazol¹²⁶ (**83**) (Esquema 43) de acuerdo con lo descrito en la literatura, que seguidamente se hicieron reaccionar con la hidrazina correspondiente, en medio ácido, para dar lugar a la formación de las hidrazonas (**100-105**) (Esquema 49). Estas hidrazonas se obtienen con buenos rendimientos (65-79%) y fueron caracterizadas por los métodos espectroscópicos habituales, coincidiendo con los datos descritos en la bibliografía tal y como se indica en la parte experimental de este trabajo.

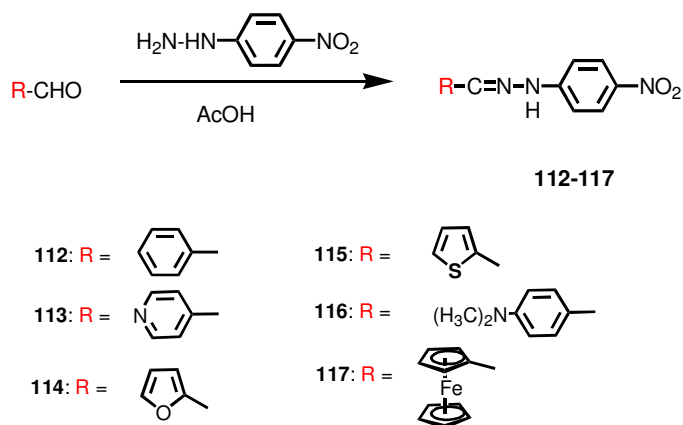


¹⁵⁹ I.L. Finar, G.H. Lord, *J. Org. Chem.*, (1957), 3314.

Esquema 49

Por otra parte, para sintetizar los nuevos cicloaductos **118-123** fue necesario preparar las hidrazonas precursoras **112-117** a partir de los aldehídos correspondientes como se indica en el Esquema 50.

Las hidrazonas **112-117** se prepararon, con buenos rendimientos (64-85%), mediante la reacción entre el correspondiente aldehído con 4-nitrofenilhidrazina en presencia de ácido acético y utilizando etanol como disolvente, y fueron caracterizados por los métodos espectroscópicos habituales.



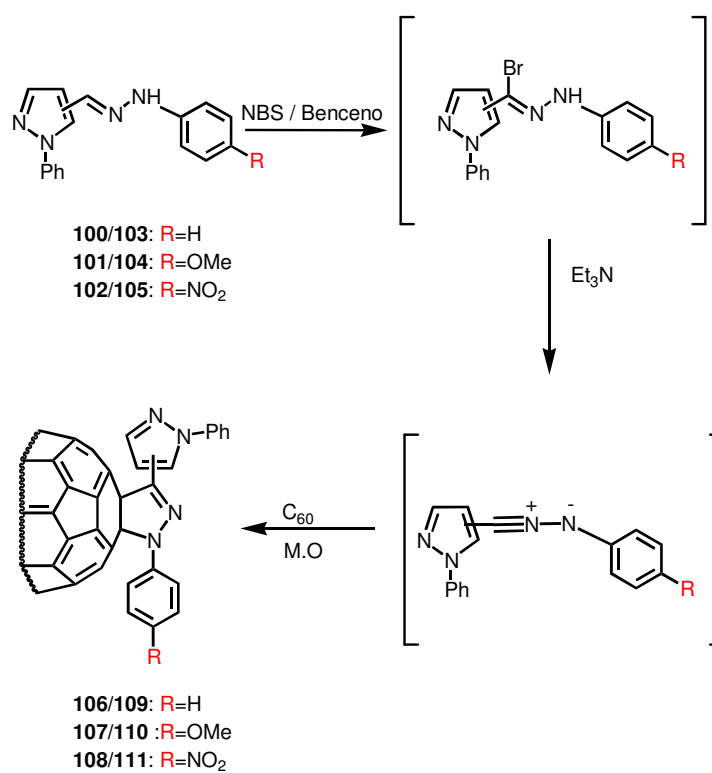
Esquema 50

2.2.2. SÍNTESIS DE LOS PIRAZOLINO[60]FULLERENOS

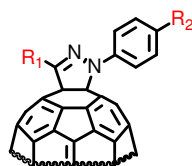
Los pirazolino[60]fullerenos objeto de este trabajo, fueron obtenidos mediante cicloadición 1,3-dipolar de nitrilimas a C_{60} .¹⁶⁰ Las nitrilimas no se aislan y reaccionan en el mismo medio de reacción con C_{60} bajo irradiación microondas. Así, las hidrazonas obtenidas **100-102** y **103-105**, se trataron con *N*-bromsuccinimida (NBS) utilizando benceno como disolvente, y posteriormente, se adicionó Et_3N y C_{60} . La mezcla se irradió en

¹⁶⁰ W. Carruthers, "Cycloaddition Reactions in Organic Síntesis", cap. 6, Pergamon Press, (1990).

un reactor microondas focalizado para dar lugar a los pirazolil-pirazolino[60]fullerenos **106-108** y **109-111** (Esquema 51).



Esquema 51



Compuesto	R ₁	R ₂	Condiciones	Rendimiento
106		-H	Benceno, 105W, 30 min	38% (55%)



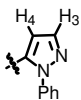
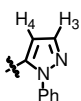
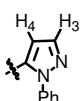
Compuesto	R ₁	R ₂	Condiciones	Rendimiento
107		-OCH ₃	Benceno, 105W, 30 min	24% (33%)
108		-NO ₂	Benceno, 210W, 5 min	28% (58%)
109		-H	Benceno, 105W, 15 min	31% (33%)
110		-OCH ₃	Benceno, 210W, 5 min	44% (69%)
111		-NO ₂	Benceno, 180W, 7 min	22% (49%)

Tabla 17

Se estudiaron diversas condiciones de reacción, con objeto de optimizar la síntesis y para ello se utilizó la calefacción clásica como fuente de energía alternativa, pero los rendimientos eran considerablemente menores después de mayores tiempos de reacción (**106**: 9%, **107**: 21%, **108**: 4%).

La purificación de los nuevos cicloaductos obtenidos se llevó a cabo mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice, separándose en primer lugar el C₆₀ que queda sin reaccionar, con una mezcla de disolventes hexano/tolueno, y eluyendo después con tolueno el producto de cicloadición. A continuación, se realizaron tres lavados sucesivos con hexano, metanol y éter dietílico. En general, los nuevos cicloaductos sintetizados se obtuvieron con moderados rendimientos (22-44%) (ver Tabla 17).

La estructura de estos nuevos compuestos (**106-111**) fue confirmada por sus datos analíticos y espectroscópicos. Así, en el espectro de masas se observan los iones positivos m/z 981(MH)⁺, 1011 (MH)⁺ y 1026 (MH)⁺ para **102-104**, y m/z 981(MH)⁺, 1011 (MH)⁺ y 1026 (MH)⁺ para **105-107** respectivamente (Figura 79).

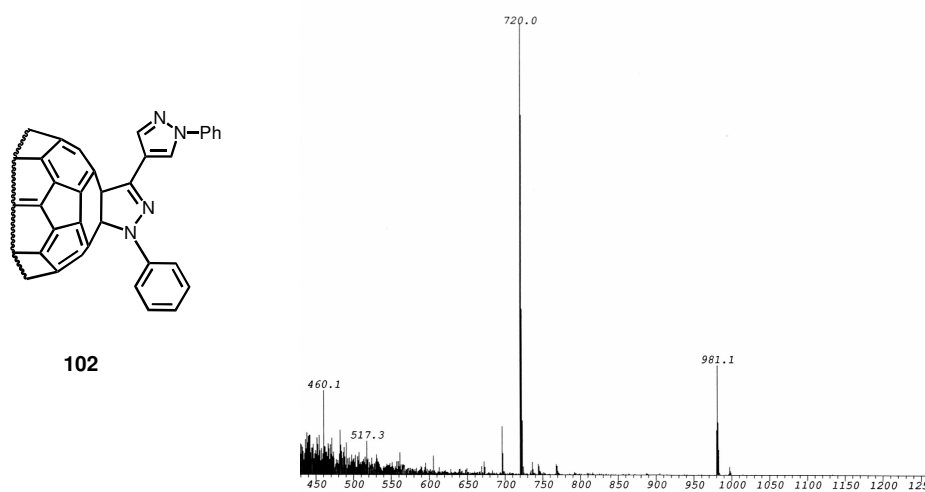


Figura 79. Espectro de masas del compuesto **106**.

En el espectro IR-TF de todos estos derivados, se puede observar la banda de intensidad media característica de los organofullerenos, en torno a los 525 cm^{-1} .

En los espectros de ^1H -RMN aparecen las señales correspondientes a los restos orgánicos en cada uno de los derivados sintetizados. Es interesante destacar el desapantallamiento observado en las señales de los hidrógenos *orto* del fragmento electrodador respecto de la esfera de C_{60} , sobre todo en los 4-pirazolil- derivados, al pasar de la hidrazona precursora al derivado de fullereno. Así por ejemplo, en el derivado **107** se observa que las señales de los hidrógenos *orto* del grupo pirazol aparecen a δ 8.53 ppm (H_3) y a δ 8.7 ppm (H_5). Estas señales se han desplazado a mayores valores de ppm (0.60 y 0.61 ppm, respectivamente), respecto a los correspondientes hidrógenos en el espectro de la hidrazona precursora (**101**) (Figura 80). Posteriormente se estudiarán en detalle estos espectros con el fin de justificar las diferencias de desplazamientos observadas.

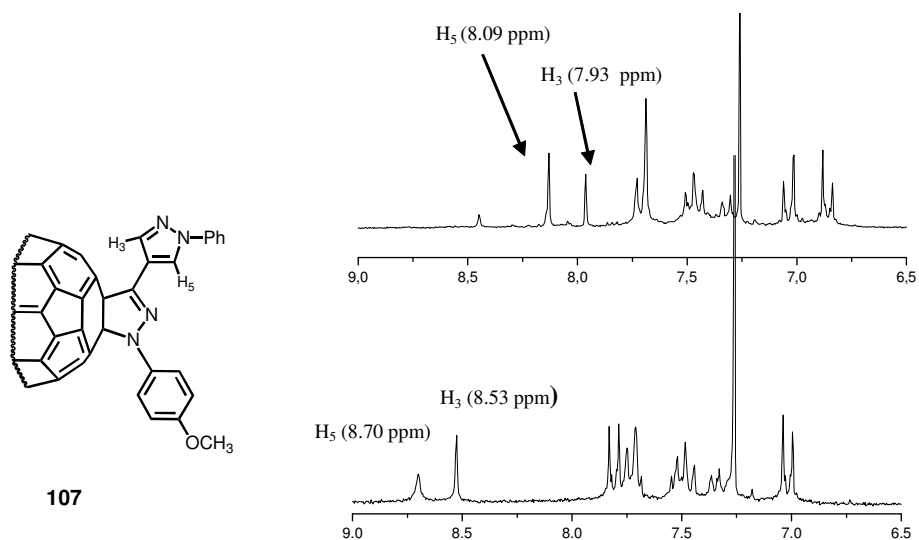
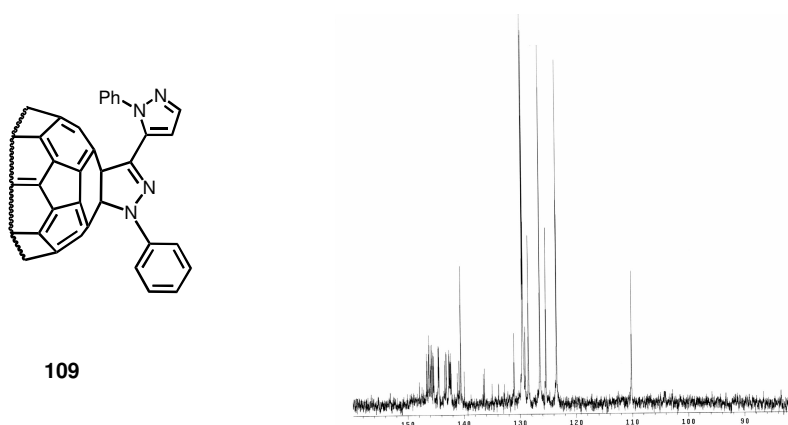


Figura 80. Espectro ¹H-RMN del derivado **107** y su correspondiente hidrazona de partida **101** (superior).

Los espectros de ¹³C-RMN, como cabía esperar, muestran la unión del resto orgánico al C₆₀, confirmando que dicha unión al fullereno es [6,6], ya que se observan las dos señales correspondientes a los carbonos sp³ presentes en la molécula en torno a 70 ppm,¹⁶¹ según se ha descrito para otros derivados de C₆₀.^{19c}

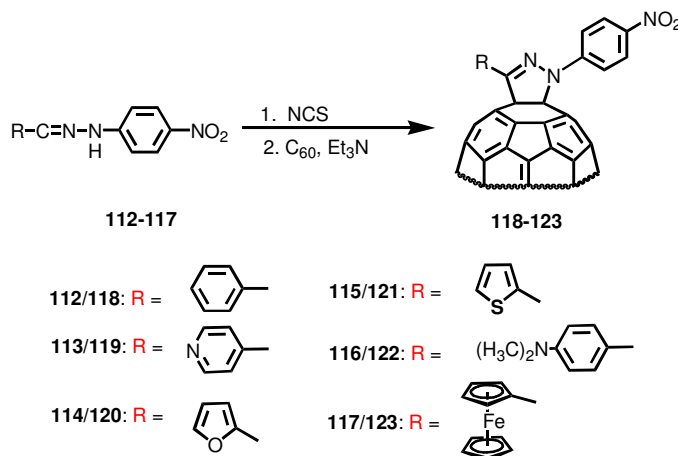


¹⁶¹ Debido a la baja solubilidad de estos derivados, las dos señales correspondientes a los carbonos sp³ de la esfera de fullereno, no se observan en todos los casos.

Figura 81. Espectro de ^{13}C -RMN del derivado **109**

La estructura de estos derivados se confirma también con los espectros de UV-vis, en los que se observa la banda de absorción débil característica de 1,2-dihidrofullerenos en torno a 430 nm.^{8b}

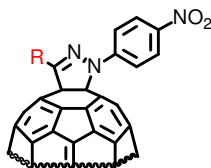
Por otro lado, los nuevos cicloaductos **118-123** se obtuvieron al tratar la hidrazona precursora con NCS en presencia de piridina y utilizando cloroformo como disolvente. El cloro-derivado resultante se hizo reaccionar con Et_3N y C_{60} , a temperatura ambiente (Esquema 52).



Esquema 52

Con objeto de optimizar la síntesis se estudiaron diversas condiciones de reacción, así se utilizaron las microondas como fuente de energía, pero se comprobó que se obtenían similares rendimientos.

La purificación de los cicloaductos obtenidos se llevó a cabo mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice, separándose en primer lugar el C_{60} que queda sin reaccionar con una mezcla de disolventes hexano/tolueno, eluyendo después con tolueno el producto de cicloadición, seguido de la centrifugación en hexano, metanol y éter dietílico. En general, los nuevos cicloaductos sintetizados se obtuvieron con moderados rendimientos (24-43%) (ver Tabla 18).







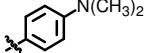

<i>Compuesto</i>	<i>R</i>	<i>Condiciones</i>	<i>Rendimiento</i>
118		Tolueno, T.a, 45 min	43% (82%)
119		Tolueno, t.a, 45 min	34% (69%)
120		Tolueno, t.a, 45 min	43% (76%)
121		Tolueno, t.a, 45 min	43% (70%)
122		Tolueno, t	42% (65%)
123		Tolueno, t.a, 45 min	24% (49%)

Tabla 18

Estos nuevos derivados fueron caracterizados por espectroscopia ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, IR-FT y UV-vis, así como por MALDI o FAB-MAS. En todos los casos los iones moleculares que se observaron en el espectro de masas corresponden al fragmento MH^+ .

En el espectro IR-TF de todos estos derivados, se puede observar la banda de intensidad media característica de los organofullerenos, en torno a los 525 cm^{-1} (Figura 82).

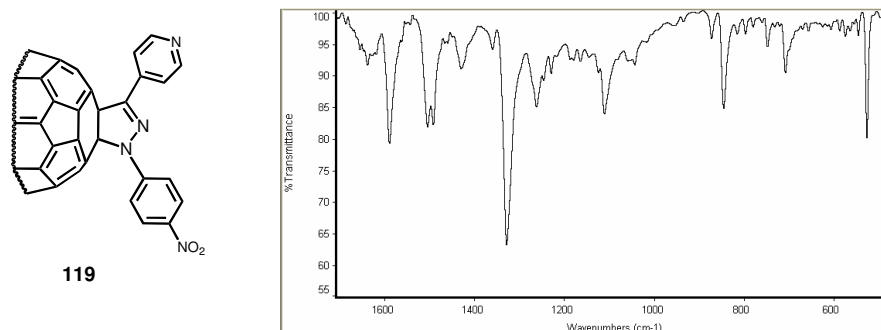


Figura 82. Espectro IR del derivado **119**.

En los espectros de UV-vis de los derivados estudiados **118-123**, la banda de absorción débil en torno a 430 nm característica de 1,2-dihidrofullerenos,^{8b} aparece como un hombro, oculta por la absorción del grupo *p*-nitrofenil.

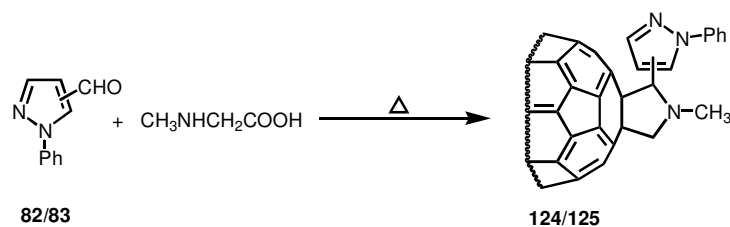
Los espectros de ¹³C-RMN, al igual que los pirazolinoderivados anteriores, muestran la unión del resto orgánico al C₆₀, confirmando que dicha unión al fullereno es [6,6], ya que se observan las dos señales correspondientes a los carbonos sp³ presentes en la molécula en torno a 80 ppm,¹⁶² según se ha descrito para otros derivados.^{19c}

En los espectros de ¹H-RMN aparecen las señales correspondientes a los restos orgánicos en cada uno de los derivados sintetizados. Se observa, una vez más, un efecto de desapantallamiento en las señales correspondientes a los hidrógenos *orto* del fragmento electrodador, cuando comparamos los espectros recogidos para los derivados **119**, **122** y **123**, con los espectros de las hidrazonas correspondientes. Así por ejemplo, en el derivado **122** se observa que las señales de los hidrógenos *orto* del resto electrodador aparecen a δ 8.16 ppm, mientras que en la hidrazona la señal que corresponde a estos hidrógenos aparece a δ 7.56 ppm. Como ya se ha indicado, estos espectros se estudiarán con detalle posteriormente, con el fin de justificar las diferencias de desplazamientos observadas.

Por último, los derivados pirrolidino[60]fullerenos **124** y **125**, preparados como modelo, se sintetizaron por reacción de 4- y 5-formil-1-fenilpirazol y sarcosina (*N*-

¹⁶² Debido a la baja solubilidad de estos derivados, las dos señales correspondientes a los carbonos sp³ de la esfera de fullereno, no se observan en todos los casos.

metilglicina) a reflujo de tolueno mediante el procedimiento primeramente descrito por Prato¹⁶³ (Esquema 53).



Esquema 53

Las estructuras de estos derivados se han confirmado mediante los datos analíticos y espectroscópicos correspondientes. En el espectro de ¹H-RMN aparecen las señales características del anillo de pirrolidina (4.0-5.20 ppm). En ambos casos se observa el ión *m/z* 920 (MH)⁺ en el espectro FAB⁺, y por otro lado, los datos de ¹³C-RMN, UV-vis e IR-FT están de acuerdo con los descritos previamente para otros pirrolidino[60]fullerenos.

Compuesto	R	Condiciones	Rendimiento
124		Tolueno, reflujo, 180 min	51% (68%)
125		Tolueno, reflujo, 180 min	20% (78%)

Tabla 19

Con objeto de optimizar la síntesis, se estudiaron diversas condiciones de reacción observándose en general, que mayores tiempo de reacción conducían a rendimientos más bajos, ya que se favorece la formación de bisaductos. En la Tabla 19 se muestran las

¹⁶³ M. Prato, Q. Li, F. Wudl, V. Luccini, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, (1993), 1148.

mejores condiciones de reacción que nos permitieron obtener estos cicloaductos con mayores rendimientos.

2.2.3. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO

Con el fin de determinar las propiedades rédox de los nuevos sistemas preparados, se han realizado estudios electroquímicos mediante voltamperometría cíclica utilizando *o*-diclorobenceno:acetonitrilo (4:1) como disolvente y temperatura ambiente (ver parte experimental). Los datos recogidos para los cicloaductos **106-111** se recogen en la Tabla 20, junto con los datos del C₆₀ y los de las fulleropirrolidinas tomadas como modelo (**124**, **125**), con objeto de compararlos entre si.

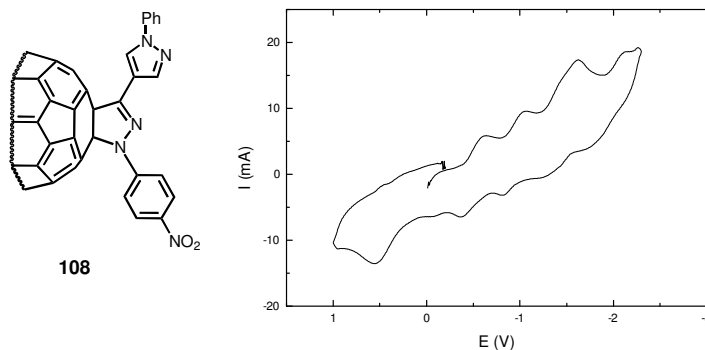
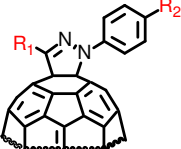
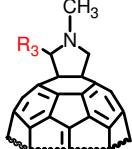






Figura 83. Voltamperograma del compuesto **108**.

En el voltamperograma se observa un proceso de oxidación no reversible correspondiente al anillo de *N*-fenilpirazol y cuatro ondas de reducción quasi-reversibles, similares a las encontradas para el [60]fullereno, que corresponden a las cuatro primeras etapas de reducción de la molécula de fullereno (Tabla 20 y Figura 83). Además se observó otra onda de reducción quasi-reversible entre la tercera y la cuarta onda de reducción del [60]fullereno que puede ser asignada, razonablemente, a la reducción del resto orgánico.

El fuerte carácter dador del anillo de *N*-pirazol es confirmado por el valor, notablemente bajo, de la onda de oxidación (Tabla 20), similar al encontrado para otros fuertes electrodonadores como el TTF.¹⁶⁴

En cuanto al proceso de reducción, se observa que los cicloaductos **106**, **107** y **108** muestran un desplazamiento anódico de ~ 80 mV relativo al C₆₀ y de ~ 170 mV (en el caso de **108**) respecto al correspondiente a los pirrolidino[60]fullerenos **124** y **125**. Estas diferencias van disminuyendo según la sustitución que se lleva a cabo sobre el grupo *N*-fenilo unido al átomo de nitrógeno del anillo de pirazolina es más rica en electrones, como se ha indicado anteriormente. La misma tendencia se observa en las tríadas **109**, **110** y **111** (ver Tabla 20) aunque la magnitud del desplazamiento anódico es ligeramente menor.

								
Compuesto	<i>R</i> ₁	<i>R</i> ₂	<i>R</i> ₃	<i>E</i> ¹ _{red}	<i>E</i> ² _{red}	<i>E</i> ³ _{red}	<i>E</i> ⁴ _{red}	<i>E</i> _{oxid}
C ₆₀	--	--	--	-0.59	-0.99	-1.48	-2.05	---
106		-H	--	-0.55	-0.97	-1.46	-2.22	0.33
107		-OCH ₃	--	-0.57	-0.99	-1.44	-2.23	0.31
108		-NO ₂	--	-0.51	-0.91	-1.19 (-1.73)	-2.21	0.42
109		-H	--	-0.57	-0.98	-1.45	-2.21	0.32

¹⁶⁴ D.M. Guldi, S. González, N. Martín, A. Antón, J. Garín, J. Orduña, *J. Org. Chem.*, 65, (2000), 1978.





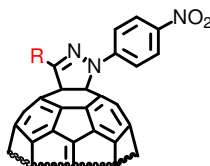
Compuesto	R_1	R_2	R_3	E^1_{red}	E^2_{red}	E^3_{red}	E^4_{red}	E_{oxid}
110		-OCH ₃	--	-0.60	-0.99	-1.46	-2.21	0.33
111		-NO ₂	--	-0.55	-0.93	-1.18 (-1.78)	-2.21	0.33
124	--	--		-0.67	-1.07	-1.61	-2.16	0.31
125	--	--		-0.68	-1.09	-1.64	-2.22	0.34

Tabla 20. Potenciales rédox en V de los organofullerenos **102-104**, **105-107**, **120** y **121**.

Las fulleropirrolidinas **124** y **125** muestran un comportamiento totalmente diferente a los derivados **106-111**, ya que, como ocurre en la mayoría de los derivados de fullereno, presentan un valor del primer potencial de reducción desplazado hacia valores más negativos (- 0.67 y -0.68 V), respecto del C₆₀ (-0.59 V). Por lo tanto, podemos deducir que el anillo de pirazol no ejerce ninguna influencia en estas dídadas, tal y como indica el hecho de que el valor del potencial de reducción sea similar al encontrado para otros derivados pirrolidino[60]fullerenos.^{19c}

Por otro lado, el comportamiento rédox de los derivados **118-123** se ha estudiado mediante voltamperometría cíclica (CV) y mediante voltamperometría de onda cuadrada Osteryoung (OSWV), en las mismas condiciones descritas anteriormente. Los datos obtenidos para estos nuevos derivados se recogen en la Tabla 21.









Derivado	R	E^1_{red}	E^2_{red}	E^3_{red}	E^4_{red}	E^5_{red}
C ₆₀	--	-0.95	-1.36	-	-1.83	-2.29
118		-0.93	-1.33	-1.70	-1.87	-2.24
119		-0.91	-1.32	-1.66	-1.82	-2.22
120		-0.95	-1.36	-1.70	-1.84	-2.33
121		-0.92	-1.32	-1.70	-1.85	-2.22
122		-0.95	-1.35	-1.72	-1.91	-2.28
123		-0.94	-1.35	-1.72	-1.92	-2.30

Tabla 21. Potenciales rédox (OSWV) de los organofullerenos **118-123**.

El voltamperograma de los nuevos derivados pirazolino[60]fullerenos preparados **118-123**, muestra cuatro ondas de reducción quasi-reversibles para la molécula de fullereno, situación similar a la que presenta el C₆₀. Además se observa otra onda de reducción no-reversible, entre la segunda y tercera onda de reducción del fullereno, que se puede asignar razonablemente al resto *p*-nitrofenil, como sugiere la comparación con el potencial de reducción del nitrobenzeno.

Comparando la influencia que ejercen algunos sustituyentes electrodadores como ferroceno o *N,N*-dimetilanilina, y electroaceptores como piridina, se puede observar que la introducción de un grupo electroattractor como la piridina (**119**), da lugar al valor del primer potencial de reducción más positivo de esta serie (-0.91 V), por tanto este derivado presenta una mejor afinidad electrónica que el C₆₀ (-0.95 V). Por otro lado, se observa que cuando se introducen sustituyentes electrodadores como furano (**120**) o *N,N*-dimietilanilina (**122**) se obtienen los valores más negativos (-0.95 V), siendo el valor del primer potencial de reducción similar al que presenta el C₆₀ (-0.95 V).

La comparación entre los potenciales de reducción de esta serie muestra un desplazamiento a valores más negativos según aumenta la capacidad electrodadora de los sustituyentes que se introducen en el otro lado de la molécula (Tabla 21). Este potencial de reducción se desplaza 60 mV cuando se introduce en el anillo de pirazolina un fuerte electrodador, como *N,N*-dimetilanilina (**122**) o ferroceno (**123**), demostrando así, la interacción electrónica existente entre el C-sustituyente y el átomo de nitrógeno del anillo de pirazolina; como consecuencia, el proceso de transferencia electrónica desde este átomo de nitrógeno debería estar favorecida cuando un electrodador se incorpora a la molécula como C-sustituyente.

De este modo, se muestra que el efecto inductivo que ejercen los heteroátomos unidos directamente a la molécula de C₆₀ es el factor más importante en la determinación de las propiedades redox de los organofullerenos.^{39a} Este planteamiento se ha descrito en el capítulo anterior, donde se ha mostrado que los derivados isoxazolino[60]fullerenos presentan propiedades aceptoras similares al C₆₀ y mejores que otros derivados de fullereno como consecuencia del efecto inductivo que ejerce el átomo de oxígeno sobre el C₆₀. Los derivados pirazolino[60]fullereno presentan una estructura similar donde el átomo de nitrógeno ejerce un efecto inductivo $-I$ sobre la molécula de fullereno. Además la valencia extra que presenta el nitrógeno con respecto al átomo de oxígeno, permite introducir en la molécula sustituyentes electrodadores o electroattractores, variando así la densidad electrónica del átomo de nitrógeno que forma la tríada. Como resultado, se puede modificar fácilmente la capacidad aceptora de la molécula.

2.2.4. ESTUDIO FOTOFÍSICO

2.2.4.1. ESPECTROS DE ABSORCIÓN

Con objeto de estudiar las propiedades fotofísicas de las nuevas moléculas sintetizadas y comprobar así, la relación existente con los procesos de transferencia de carga, se midieron los espectros de absorción de todos los nuevos cicloaductos preparados en diferentes disolventes.

En la Figura 84 se muestran los espectros de UV-vis, en diclorometano y a temperatura ambiente, de los derivados pirazolino[60]fullerenos 106-108 (Figura 84a) y 109-111 (Figura 84b). Ambas familias de compuestos presentan propiedades de absorción similares, un máximo alrededor de 320 nm característico del C₆₀, la banda típica de los monoadductos sustituidos en el enlace [6,6] del fullereno en torno a 430 nm, y por último una banda débil de absorción alrededor de 690 nm correspondiente a la transición 0→0*. La banda característica de los fullerenos sustituidos que aparece alrededor de 430 nm no se observa en las tríadas 108 y 111, ya que quedaría oculta por la banda de absorción del grupo nitrofenil.

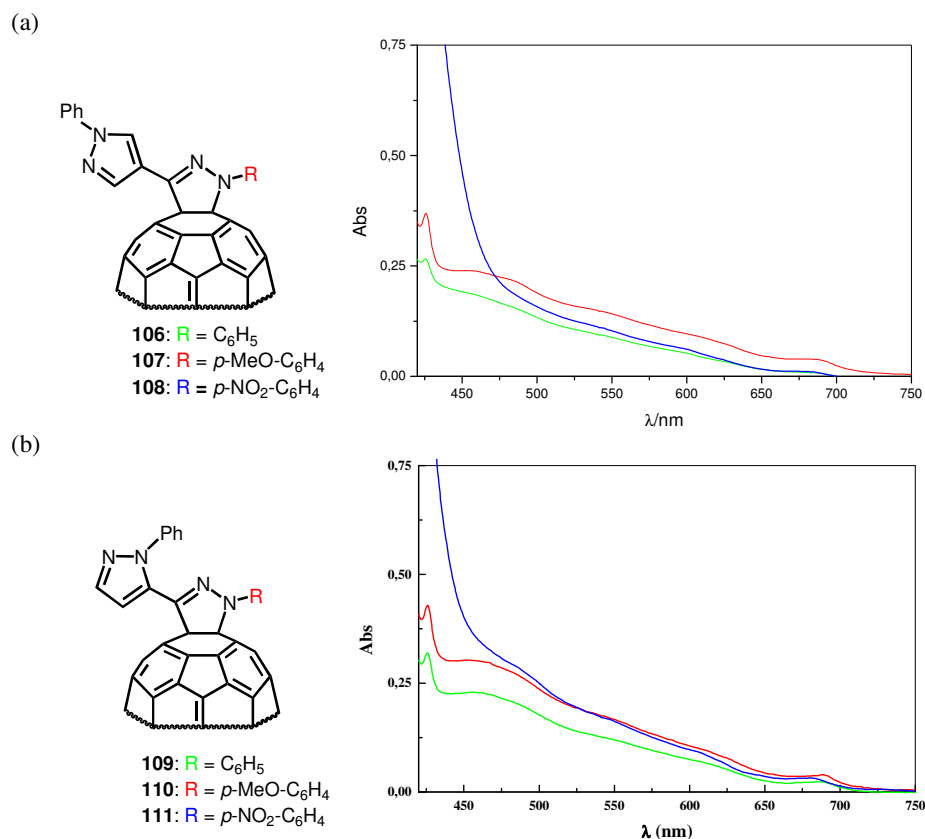
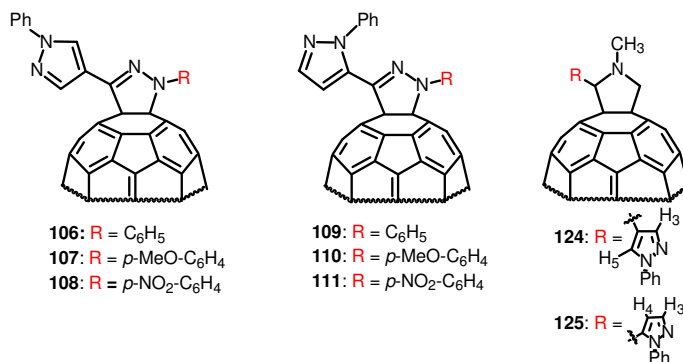


Figura 84. a) Espectro UV-vis (425-750 nm) a temperatura ambiente, en diclorometano.

Además se observa otra banda, de absorción ancha, en la región de 450-550 nm que es más intensa en los derivados que contienen sustituyentes electrodonadores sobre el átomo de nitrógeno del anillo de pirazolina (**106**, **107**, **109** y **110**), sin embargo no se observa en los compuestos **108** y **111**. Esta banda ha sido atribuida en otros casos, a interacciones electrónicas entre dadores y aceptores, y ha sido utilizada como indicio de la existencia de procesos de transferencia de carga en estado fundamental.¹⁵⁰



Compuesto	λ (nm), log ϵ (L/Mol.cm) [C = 2×10 ⁻⁴ M]		
	Ciclohexano	CH ₂ Cl ₂	CS ₂
106	426 (3.17), 449 (3.02), 686 (1.70)	425 (3.12), 450 (2.98), 686 (1.61)	430 (3.24), 457 (3.07), 685 (1.44)
107	426 (3.02), 447 (2.78), 688 (1.65)	426 (3.27), 449 (3.08), 687 (2.28)	430 (3.47), 455 (3.26), 682 (2.56)
108	427 (3.23), 683 (1.90)	426 (3.79)	427 (3.69), 682 (1.93)
109	426 (2.89), 449 (2.72), 688 (1.69)	426 (3.20), 451 (3.06), 686 (2.07)	430 (3.18), 455 (3.01), 689 (2.01)
110	426 (2.95), 447 (2.79), 677 (2.02)	426 (3.33), 452 (3.18), 685 (2.29)	430 (3.33), 456 (3.15), 687 (2.30)
111	427 (2.82), 683 (2.08)	425 (3.76), 680 (2.20)	431 (3.54), 687 (2.56)
124	431(3.50), 452 (3.17), 689 (2.58)	431 (3.51), 454 (3.23), 687 (2.58)	435 (3.53), 459 (3.23), 689 (2.60)

Compuesto	λ (nm), log ϵ (L/Mol.cm) [$C = 2 \times 10^{-4}$ M]		
	Ciclohexano	CH_2Cl_2	CS_2
125	431 (3.72), 450 (3.55), 686 (3.09)	431 (3.65), 454 (3.36), 685 (2.49)	436 (3.52), 459 (3.23), 687 (2.31)
n	1.4242	1.4262	1.6275

Tabla 22. Máximos de absorción en la zona 400-700 nm de las tríadas **102-104**, **105-107**, **107** y **121** en diferentes disolventes (nm) e índices de refracción.

Los espectros de absorción de estos compuestos se han medido en una serie de disolventes de diferentes polarizabilidades, como son ciclohexano, diclorometano y sulfuro de carbono, mostrando que la banda ancha que se observa en la región de 450-550 nm, se desplaza al rojo con el aumento de la polarizabilidad del disolvente¹⁴⁹ (ver Tabla 22, Figura 85 y Figura 86), apoyando la hipótesis de formación de un complejo de transferencia de carga intramolecular en el estado fundamental en aquellos derivados donde esta banda esté presente.

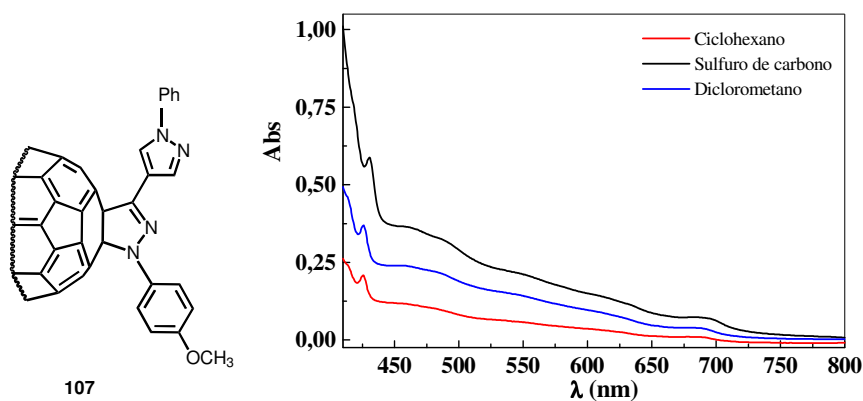


Figura 85. Espectro UV-vis a temperatura ambiente en ciclohexano, diclorometano y sulfuro de carbono de 107.

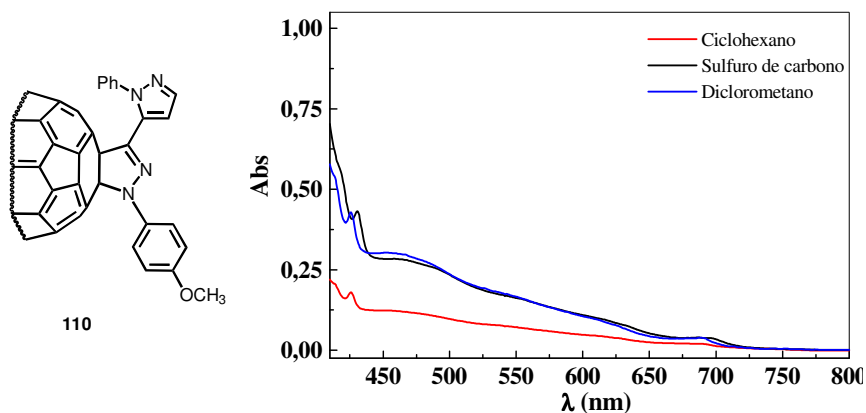


Figura 86. Espectro UV-vis a temperatura ambiente en ciclohexano, diclorometano y sulfuro de carbono de **110**.

La menor intensidad de esta banda en ciclohexano comparada con la intensidad que presenta en diclorometano (los espectros se han realizado a la misma concentración), sostiene la formación del complejo de TC en disolventes más polares o polarizables. Estas bandas no se observan en aquellos derivados que contienen sustituyentes electroattractores sobre el átomo de nitrógeno del anillo de pirazolina, **108** y **111**, sugiriendo la no existencia de la transferencia de carga en estos derivados.

Por otro lado, cuando se comparan los espectros de absorción de la familia de cicloaductos **118-123**, se comprueba un comportamiento similar al descrito para los derivados pirazolino[60]fullerenos anteriores; donde el pico de absorción a 430 nm, característico de dihidrofullerenos, aparece como un hombro como ocurre en otros derivados de fullereno que contienen un grupo *p*-nitrofenil.

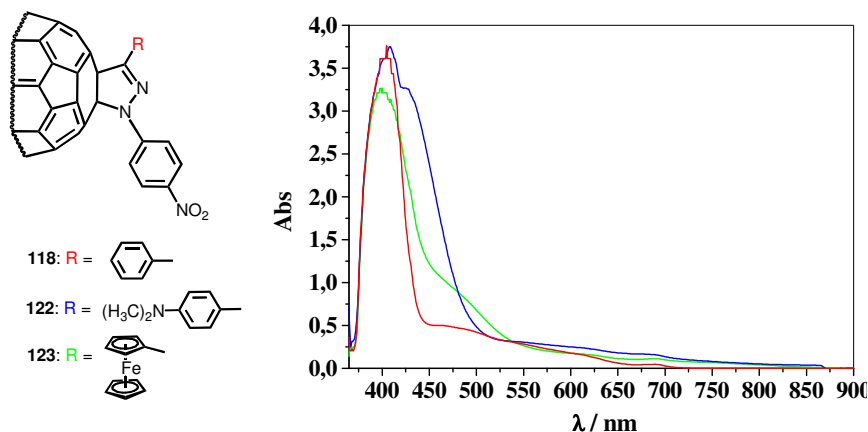


Figura 87. Espectro UV-vis de los derivados **118**, **122** y **123** en sulfuro de carbono.

Sin embargo, se observan algunas diferencias entre los espectros UV-vis de los nitroderivados **118**, **122** y **123** (Figura 87), ya que se puede observar la presencia de una banda ancha en la región 450-550 nm en los compuestos **122** y **123**, pero no se observa en el derivado **118**. Esta banda ancha que se observa en la región de 450-550 nm cuando se utiliza CS₂, que es el disolvente más polarizable (Figura 87), está más desplazada al rojo y es más intensa que cuando se utiliza CH₂Cl₂ como disolvente.

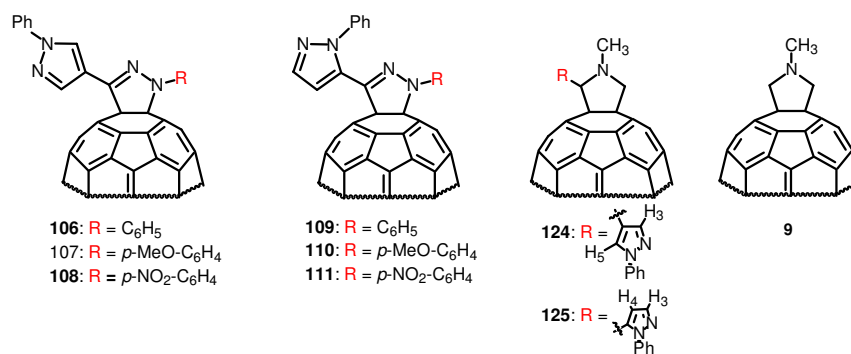
En resumen, se puede concluir que los espectros de absorción de todos los derivados sintetizados indican una transferencia electrónica en estado fundamental en aquellos derivados donde se ha incorporado un fragmento dador, basándonos en la observación de la evolución de la banda ancha en la región de 450-550 nm con la polaridad del disolvente utilizado.

2.2.4.2. ESPECTROS DE FLUORESCENCIA

Como se ha comentado en el capítulo anterior, la irradiación del C₆₀ o sus derivados con luz UV o visible conduce a la formación del estado excitado singlete (S₁), el cual se convierte rápidamente en el estado excitado triplete (de mayor vida

media que el estado singlete), con un rendimiento cuántico cercano a la unidad. La desactivación del estado excitado singlete se produce mediante fluorescencia, presentando emisión (correspondiente a la transición ($0^* \rightarrow 0$)) aproximadamente a 710-720 nm, mientras que la desactivación del estado excitado triplete del fullereno se produce mediante fosforescencia, presentando una débil emisión alrededor de 770-800 nm.

Teniendo en cuenta que, en sistemas dador-espaciador-aceptor la fluorescencia del cromóforo dador y/o aceptor es fuertemente desactivada en presencia de procesos de transferencia electrónica,¹⁶⁵ y que en general, el carácter de TC del estado emisor se refleja en un fuerte dependencia de la longitud de onda de emisión con respecto a la polaridad del disolvente,¹⁴⁹ nos propusimos estudiar las propiedades fotofísicas de los nuevos derivados sintetizados **106-108**, **109-111**, **118-123** y las fulleropirrolidinas **124** y **125**, así como el derivado *N*-metilpirrolidino[60]fullereno **9**²⁹ tomado como modelo, en ciclohexano, tolueno y benzonitrilo, bajo excitación a 430 nm y temperatura ambiente. A esta longitud de onda de excitación, sólo el fragmento de C_{60} puede ser excitado. Se emplearon disoluciones a una concentración que correspondieran a una misma absorbancia ya que de este modo, la intensidad de fluorescencia y los rendimientos cuánticos pueden correlacionarse. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 23.



Compuesto	Máximo (nm) / I(u.a)
-----------	----------------------

¹⁶⁵ F.J. Hoogesteger, C.A. van Walree, L.W. Jennesken, M.R. Roest, J.W. Verhoeven, W. Schudboom, J.J. Piet, J.M. Warman, *Chem. Eur. J.*, 6, (2000), 2948.

	<i>Ciclohexano</i>	<i>Tolueno</i>	<i>Benzonitrilo</i>
106	-----	662 684 732 2.610 2.149 2.337	703 734 1.665 1.679
107	-----	731 1.623 1.518	739 4.454
108	-----	714 10.146	715 2.661
109	727 8.772	676 734 2.348 5.352	713 732 3.677 3.775
110	724 7.878	723 2.684	729 747 2.750 3.604
111	688 714 15.900 18.311	702 709 13.931 14.554	709 725 762 10.246 8.763 5.049
124	708 36.168	715 25.620	721 23.686
125	710 7.81 29.800 9800	718 24.500	719 20.500
9	706 713 28.400 0.293	717 25.800	719 723 21.700 22.100

Tabla 23. Datos de fluorescencia de los compuestos **106-108**, **109-111**, **124**, **125** y **9**.

Los espectros de los derivados pirrolidinofullerenos **124** y **125**, en ciclohexano, son similares al espectro del compuesto *N*-metilfulleropirrolidina **9** que hemos escogido como modelo de comparación, presentando un máximo de emisión a 708-710 nm y un hombro a 781 nm en el caso del compuesto **125** lo que indica que en estos compuestos no tiene lugar una transferencia de carga fotoinducida en disolventes no polares, como es el ciclohexano.

Estudios previos sobre las propiedades fotoquímicas de los *N*-metilpirrolidino[60]fullerenos indican que el nitrógeno del anillo de pirrolidina no está envuelto en el proceso de transferencia de carga^{56b,80} y, consecuentemente, el compuesto **9** muestra una similar emisión en ciclohexano y benzonitrilo. Sin embargo, cuando se utiliza benzonitrilo como disolvente, la intensidad de fluorescencia de los compuestos **124** y **125** se reduce, comparando con la

intensidad que se observa cuando el disolvente utilizado es ciclohexano (Figura 88 y Figura 89). Una situación intermedia se observa cuando se utiliza tolueno, de acuerdo con la polaridad intermedia que presenta dicho disolvente.

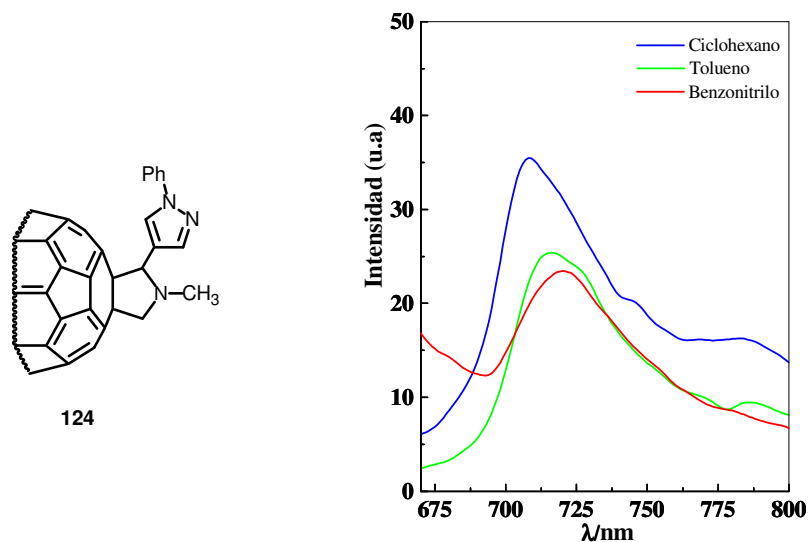


Figura 88. Espectro de fluorescencia del los compuesto **124** en ciclohexano, tolueno y benzonitrilo.

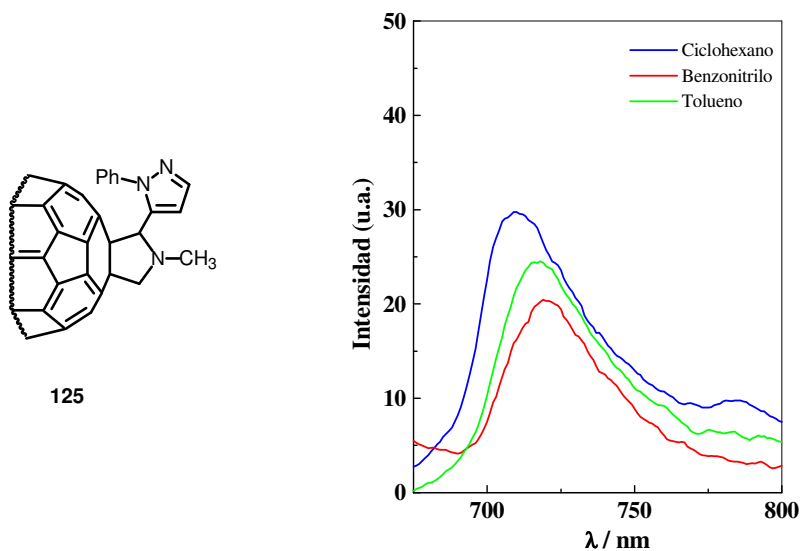


Figura 89. Espectro de fluorescencia del compuesto **125** en ciclohexano, tolueno y benzonitrilo.

Así, la inhibición de la fluorescencia podría ser atribuida a una interacción de transferencia electrónica en el estado excitado entre la molécula de C_{60} y el anillo de pirazol (fuerte dador, como indican los estudios electroquímicos), que debería ser más fuerte en el derivado **125** que en **124**. También se observa un desplazamiento solvatocrómico hacia el rojo en los compuestos **124** y **125**, con máximos a 721 y 719 nm cuando el disolvente es benzonitrilo, que es el disolvente más polar utilizado. Este desplazamiento hacia el rojo en benzonitrilo, en contraste con la utilización de ciclohexano, ha sido atribuido a un proceso de transferencia electrónica.⁶²

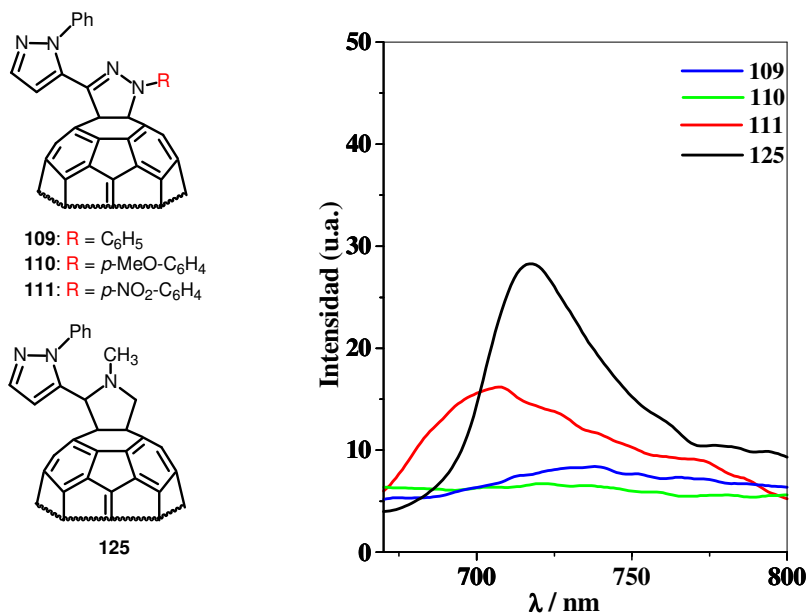


Figura 90. Espectro de fluorescencia de los compuestos **109**, **110**, **111** y **125** en ciclohexano.

Por el contrario, el perfil del espectro de emisión de los compuestos **106-110** y **109-111**, en tolueno, es bastante diferente. Estos compuestos exhiben una débil fluorescencia comparada con los derivados de fulleropirrolidina, y la fluorescencia llega a

ser más débil según aumenta la riqueza electrónica de los sustituyentes, hasta el punto que no es posible medir un máximo en **107** y **110** (Figura 91 y Figura 92).

El efecto de la polaridad del disolvente sobre el perfil del espectro de fluorescencia en este tipo de compuestos se examinó en **108** y **111**, derivados que contienen un resto electroatractor, en disolución de tolueno y benzonitrilo (Figura 91 y Figura 92). En ambos casos la fluorescencia se debilita al aumentar la polaridad del disolvente.

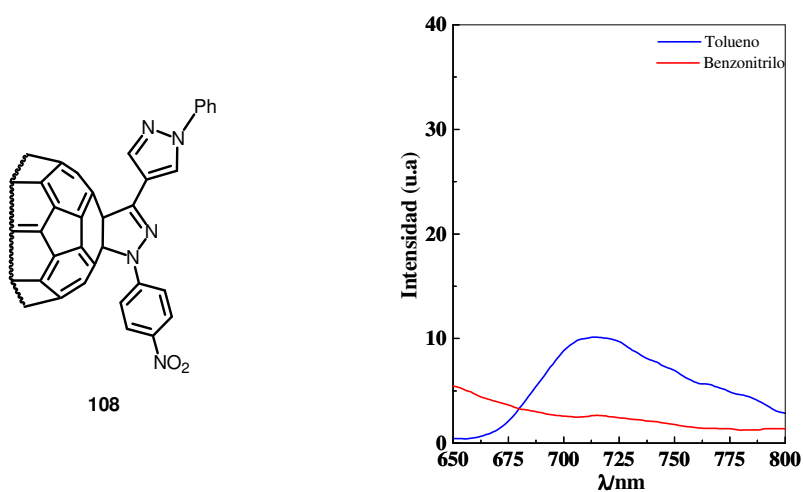


Figura 91. a) Espectro de fluorescencia del compuesto **108** en tolueno y benzonitrilo

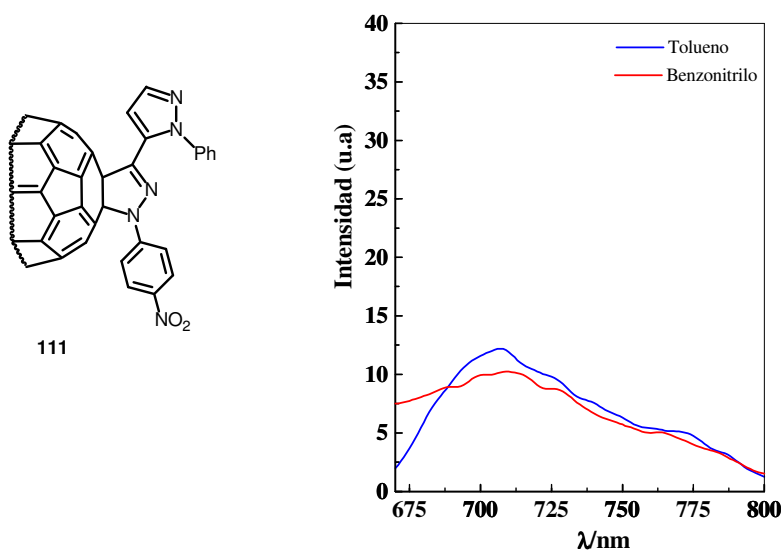


Figura 92. Espectro de fluorescencia del compuesto **111**, en tolueno y benzonitrilo.

Por lo tanto, se puede deducir que la disminución de la intensidad de la fluorescencia en estos compuestos, particularmente en disolventes polares, tiene que deberse a un proceso de transferencia electrónica intramolecular desde la unidad pirazolino del resto orgánico a la molécula de C₆₀, similar a la descrita para algunos aminofullerenos.^{56b} Además, el hecho de que en el derivado **108** la desactivación sea más intensa al pasar de tolueno a benzonitrilo, que la observada para el derivado **111**, indicaría que en **108** tiene lugar una transferencia electrónica desde el anillo de pirazol, en adición a la que se produce desde la unidad pirazolino.

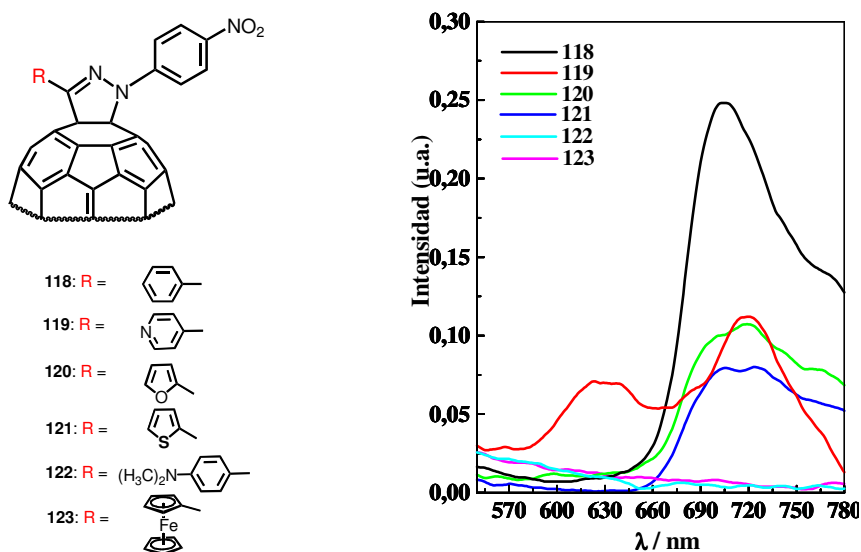
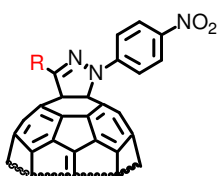



Figura 93. Espectro de fluorescencia de los compuestos 118, 119, 120, 121, 122 y 123 en tolueno.

Por otro lado, cuando se recogieron los espectros de fluorescencia de los derivados **118-123**, en tolueno (ver Tabla 24) se observó que el espectro obtenido para el compuesto **118** (R = Ph) es similar al obtenido para otros derivados de fullereno, mostrando un máximo de emisión a 705 nm con un hombro a 772 nm (emisión correspondiente a la desactivación del estado excitado triplete del fullereno).



Compuesto	R	λ_{max} (nm) / Intensidad (u.a)	
		Tolueno	Benzonitrilo
118		705 / 0.249 772 / 0.138	704 / 0.128 766 / 0.073




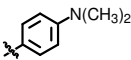

Compuesto	<i>R</i>	λ_{max} (nm) / Intensidad (u.a)	
		Tolueno	Benzonitrilo
119		631 / 0.068 716 / 0.085	620 / 0.090 717 / 0.070
120		719 / 0.108	725 / 0.075
121		705 / 0.081 725 / 0.083	728 / 0.016
122		-	-
123		-	-

Tabla 24. Datos de fluorescencia de los compuestos **118-123**.

Como se observa en la Tabla 24, cuando los espectros son registrados en tolueno, las intensidades de emisión máximas en los compuestos **119**, **120** y **121** son menores y el máximo se encuentra desplazado hacia el rojo (716 nm, 719 nm y 725 nm, respectivamente) con respecto a **118**. Estos datos indican que el estado excitado singlete está parcialmente desactivado. Cuando un fuerte electrodonador, como *N,N*-dimetilnilina (**122**) o ferroceno (**123**) se encuentra unido al sistema pirazolino[60]fullereno, las bandas estudiadas no se observan, ya que la desactivación es total (Figura 93).

Por tanto, esta desactivación puede ser explicada en términos de un proceso de transferencia electrónica fotoinducida (TEF), el cual no es común en disolventes no polares. Así, por ejemplo, otros derivados de fullereno que ya han sido descritos, y que contienen estos fragmentos electrodonadores, *N,N*-dimetilnilina y ferroceno, p.e las fulleropirrolidinas **29**⁶⁸ y **126**⁸⁰ (Figura 94), muestran fluorescencia en disolventes no polares, indicando que no tendría lugar ningún tipo de desactivación extra del estado excitado del fullereno.

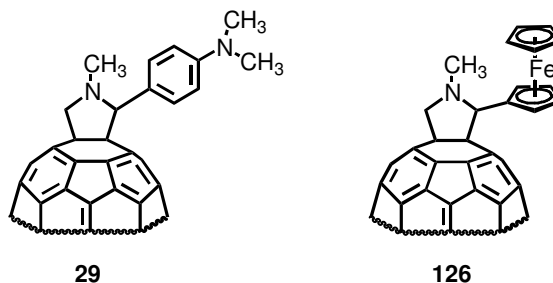


Figura 94

Por otro lado, en un disolvente polar, como benzonitrilo, la intensidad de fluorescencia se redujo tal y como muestra la Tabla 24 (sobre 1/2, con respecto a los espectros de emisión registrados en tolueno para **118**, a 1/1.2 para **119**, a 1/1.5 para **120** y a 1/20 para **121**) con un desplazamiento solvatocrómico hacia el rojo en todos los casos.

Una vez más, esta inhibición de la fluorescencia se puede atribuir a una interacción de TEF cuando la polaridad del disolvente aumenta, ya que se favorece la formación del estado de separación de cargas, al estabilizarse en presencia de disolventes polares.

Con objeto de determinar desde qué fragmento de la molécula tiene lugar la transferencia electrónica, se adicionó ácido trifluoroacético (TFA) a una disolución de **122** ($R_2 = N,N$ -dimetilanilina). Se observó que tenía lugar un aumento en la intensidad de fluorescencia, tal y como muestra la Figura 96, sugiriendo una inhibición del proceso de TEF ya que el par de electrones de ambos átomos de nitrógeno (grupo N,N -dimetilanilina y anillo de pirazolina) no se encuentran disponibles (Figura 95). Uno de estos pares de electrones (o ambos) deberían ser responsables del proceso de TEF; la adición de base (piridina) produce la disminución de la intensidad de fluorescencia de nuevo, indicando la reversibilidad del proceso.

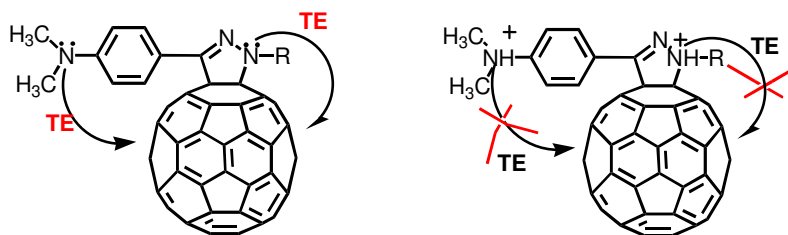


Figura 95

De igual modo, se adicionó TFA a una disolución de benzonitrilo del derivado de piridina **119**, comprobándose que presenta un comportamiento similar. De este forma, los datos obtenidos muestran que debido a la naturaleza electroattractora del sustituyente en el caso del derivado **119**, el proceso de TEF debería producirse desde el átomo de nitrógeno del anillo de pirazolina.

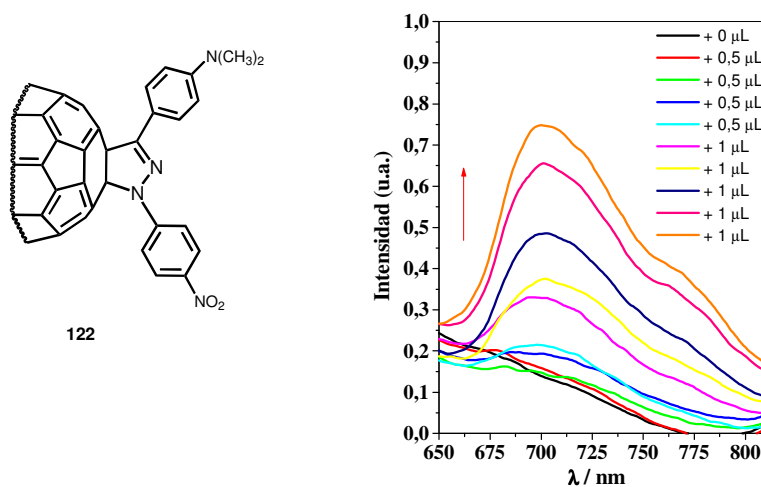


Figura 96. Espectro de fluorescencia del compuesto **122** al adicionarle ácido trifluoroacético (TFA).

En conclusión, los experimentos de fluorescencia de todos los derivados estudiados en este capítulo, indican que tiene lugar un proceso de transferencia electrónica desde el átomo de nitrógeno del anillo de pirazolina al C₆₀, dando lugar a la formación de un estado de separación de cargas, particularmente en disolventes polares. Además, cuando se introducen grupos fuertemente

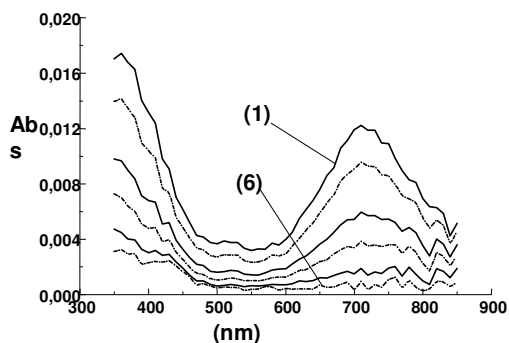
electrodadores en la molécula, el proceso de TEF también se observa en disolventes no polares.

2.2.4.3. ESPECTROS DE ABSORCIÓN TRANSITORIA

Con el propósito de determinar los mecanismos implicados en la desactivación de la fluorescencia en los nuevos derivados sintetizados en este capítulo, se ha recogido el espectro de absorción transitorio resuelto en el tiempo a escala de nanosegundos del pirazolinoderivado **108**, que se ha tomado de referencia, mediante un equipo de Laser Flash Fotólisis.¹⁶⁶

En la Figura 97 se muestra los diferentes espectros de absorción transitorios recogidos después de la excitación de la tríada **108** ($A_{532} = 0.091$ en benzonitrilo) con un pulso corto (9 ns) de láser a 532 nm. Los estudios de fotólisis para el sistema de referencia **108** muestran dos máximos de absorción a 700 y 360 nm, que se asignan respectivamente, a la absorción del fullereno triplete, así como a la formación del catión radical en el fragmento dador de la tríada, relacionado con la intensa absorción residual que se observa en el rango 350-450 nm del espectro (6) (Figura 97).

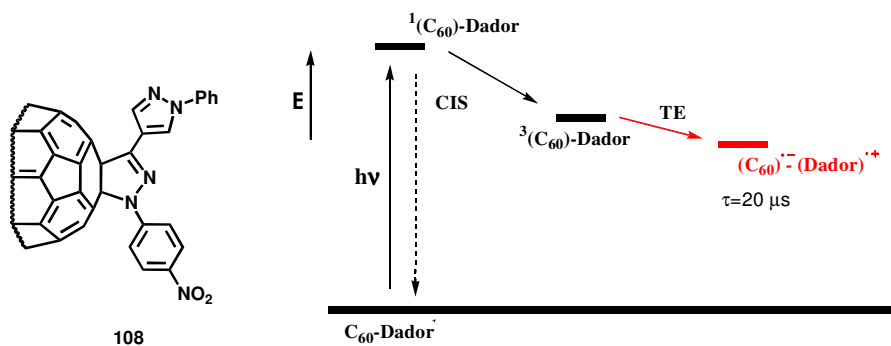
El tiempo de vida que se deduce para el fullereno triplete a partir de la desactivación monoexponencial a 710 nm, es de $\tau = 3.8 \mu s$ ($k_{710} = 2.6 \times 10^5 s^{-1}$). La desactivación a 360 nm implica una doble descomposición exponencial: $k_{360(1)} = 2.5 \times 10^5 s^{-1}$ y $k_{360(2)} = 5.0 \times 10^4 s^{-1}$.



¹⁶⁶ Estudio realizado en la Universidad Autónoma de Barcelona, por el Dr. Bourdelande.

Figura 97. Espectros de absorción transitorios de una solución del derivado **108** ($A_{532}=0.19$). $\lambda_{ex}= 532$ nm; energía láser: 35.1 mJ por pulso; ancho de pulso: 9ns. (1): 1.00 E-6, (2): 2.00 E-6, (3): 4.00 E-6, (4) 6.00 E-6, (5) 10.00 E-6, (6) 18.00 E-6 segundos después del láser flash.

La componente más rápida corresponde a la desactivación del fullereno triplete, mientras que la más lenta (tiempo de vida deducido, $\tau=20$ μ s) correspondería al catión radical del fragmento dador. Una vez más, la transferencia electrónica desde el triplete fullereno provoca que su tiempo de vida disminuya a 3.8 μ s (Esquema 54). Además, señalar que el tiempo de vida del estado con separación de cargas para el derivado **108** ($\tau=20$ μ s) es mucho más largo que el observado para el isoxazolinoderivado **92** ($\tau=1.5$ μ s), lo que resulta más interesante para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos.



Esquema 54

Por tanto, podemos decir que el estudio de los espectros de absorción transitorios del derivado **108** soporta la teoría de una transferencia electrónica intramolecular desde el fragmento dador de la tríada, al triplete C_{60} .

2.2.5. GEOMETRÍA Y ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

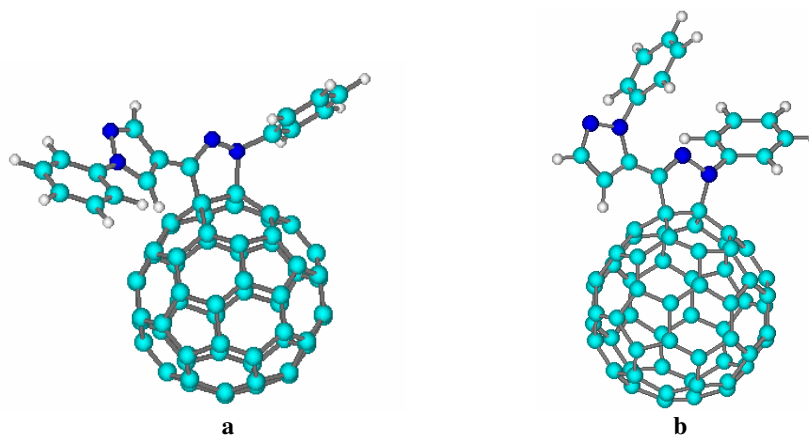
En orden a racionalizar los resultados anteriormente descritos, se han llevado a cabo una serie de cálculos teóricos. Así, las geometrías optimizadas de

algunos de los compuestos preparados en este capítulo (**106-108**, **109-111**, **124** y **125**) se obtuvieron mediante cálculos semiempíricos.¹⁶⁷

La Figura 98, describe las conformaciones más estables de los derivados **106** y **109** como miembros representativos de ambas familias de compuestos, así como de **124** y de **125**. Se encontraron otras conformaciones con valores similares de energía, sugiriendo un cierta libertad de rotación particularmente en **106**.

Se pueden observar notables diferencias entre las conformaciones calculadas para **106** y **109**. El anillo de pirazol en **106** se encuentra girado 40° y el grupo fenilo 28°, respecto al fragmento de pirazolina. Como consecuencia, la distancia calculada entre el átomo C-5 del anillo de pirazol a la superficie de C₆₀ se encontró que era 3.21 Å, más corta que la suma de radios de Van der Waals para la interacción C-C (3.40 Å),¹⁶⁸ mientras que la distancia más cercana del anillo *N*-fenilo a la molécula de C₆₀ es de 3.45 Å.

En el compuesto **109**, el anillo de pirazol es casi planar respecto al fragmento de pirazolina (el ángulo dihedral es 4°) y la distancia entre C-4 y la molécula de C₆₀ es 3.28 Å.



¹⁶⁷ La geometría de las diversas moléculas fue optimizada previamente mediante cálculos de mecánica molecular MM + y posteriormente a nivel semiempírico PM3 mediante el programa Hyperchem 5.1.

¹⁶⁸ A. Bondy, *J. Phys. Chem.*, 64, (1964), 441.

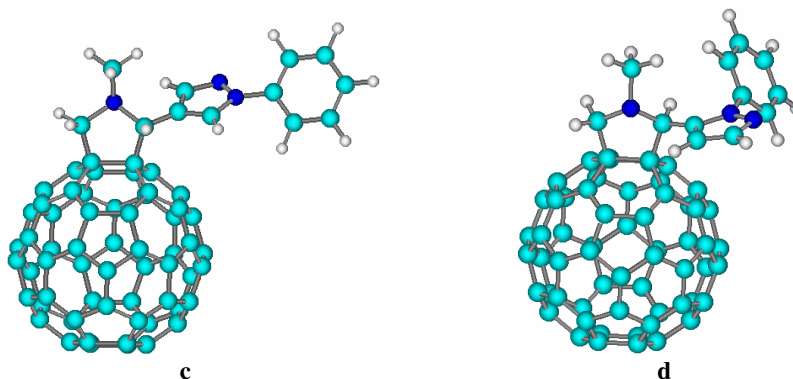
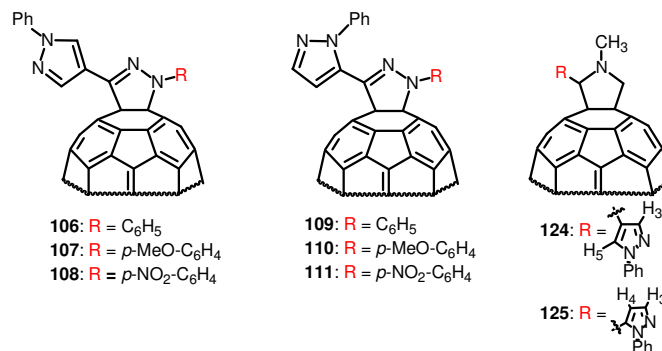


Figura 98. Conformaciones más estables de **106** (a), **109**(b), **124**(c) y **125**(d).

Estos datos sugieren que puedan tener lugar algunas interacciones a través del espacio entre el anillo de pirazol y la esfera de C_{60} en este derivado, como indican los experimentos de UV-vis y fluorescencia. En este sentido Armaroli y col.¹⁶⁹ han demostrado que la transferencia de carga en el estado excitado, y posiblemente también en el estado fundamental, tiene lugar si los fragmentos dador y aceptor se encuentran a distancia de Van der Waals.



Derivado	HOMO	LUMO	Diferencia HOMO-LUMO
106	-8.887	-2.902	5.985
107	-8.819	-2.879	5.940

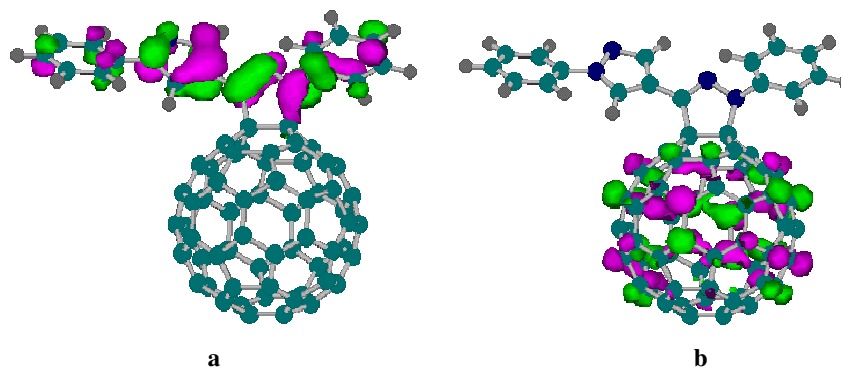
¹⁶⁹N. Armaroli, G. Marconi, L. Echegoyen, J.P. Bourgeois, F. Diederich, *Chem. Eur. J.*, 6, (2000), 1629.

Derivado	HOMO	LUMO	Diferencia HOMO-LUMO
108	-9.187	-3.075	6.112
109	-9.017	-2.911	6.106
110	8.917	-2.907	6.010
111	-9.361	-3.080	6.281
124	-9.075	-2.752	6.323
125	-9.161	-2.820	6.341
C₆₀	-9.482	-2.886	6.596

Tabla 25. Valores de los orbitales *HOMO* y *LUMO* para los derivados **106-111**, **124** y **125**.

Como se describe en la Tabla 25 y en la Figura 99, los orbitales HOMO de las tríadas **106-108** y **109-111** están localizados en el fragmento pirazol-pirazolina y son más altos en energía que los correspondientes a las fulleropirrolidinas **124** y **125** o el propio C₆₀.

De acuerdo con los potenciales de reducción determinados, el LUMO se encuentra localizado sobre la esfera del C₆₀ y es más bajo en energía que los pirrolidino[60]fullerenos **124**, **125** y en la molécula de C₆₀ (-2.88 eV). Consecuentemente, se ha encontrado en los sistemas pirazolino[60]fullerenos, un menor diferencia de energía de los orbitales HOMO-LUMO, favoreciendo de este modo, la posibilidad de procesos de transferencia de carga.



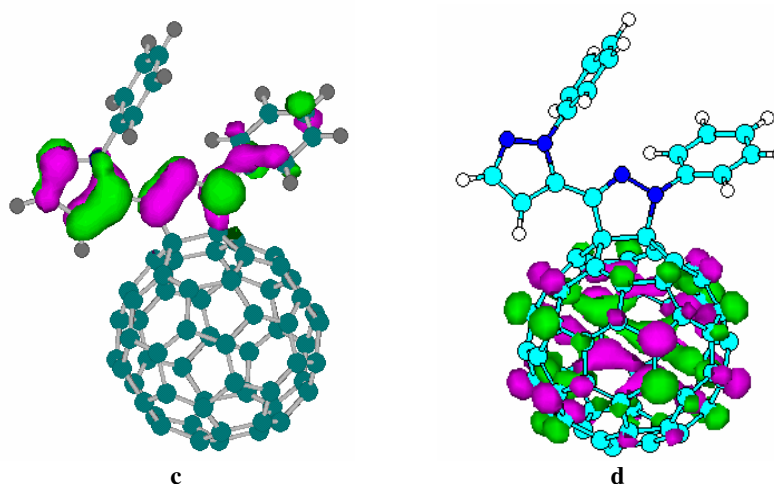


Figura 99. Cálculos PM3 de los orbitales frontera de **106** y **109**: (a) HOMO de **106**; (b) LUMO de **106**; (c) HOMO de **109**; (d) LUMO de **109**.

2.3. CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes de este capítulo son las siguientes:

1. Se han sintetizado una serie de nuevos pirazolil-pirazolino[60]fullerenos mediante cicloadición 1,3-dipolar entre C_{60} y la correspondiente nitrilimina generada *in situ* a partir de las hidrazonas correspondientes.
2. Mediante este procedimiento se han obtenido una serie de derivados con sustituyentes de diferente naturaleza demostrando su generalidad. Además, el hecho de introducir dos grupos electroactivos en el sistema abre la posibilidad de preparar tríadas Dador- C_{60} -Aceptor o Dador- C_{60} -Dador.
3. El comportamiento electroquímico de los pirazolil-pirazolino[60]fullereno preparados ha sido estudiado mediante voltamperometría cíclica y voltamperometría de onda cuadrada. Los resultados obtenidos demuestran que los aductos estudiados presentan un valor del primer potencial de reducción igual o ligeramente más positivo al del C_{60} , indicando una análoga afinidad que éste, lo que supone una clara mejora respecto a otros derivados de fullereno como los pirrolidino[60]fullereno.

4. El estudio de los espectros de absorción demuestra la existencia de una interacción electrónica entre el resto orgánico y la molécula de C_{60} en estado fundamental, basándonos en la evolución de la banda ancha observada en la región de 450-550 nm.
5. Se observa una desactivación parcial de la fluorescencia en algunos de los casos estudiados, indicando la existencia de un proceso de transferencia de carga fotoinducida en disolventes polares, y en disolventes no polares cuando se introduce en la molécula un grupo fuertemente dador.
6. Los espectros de absorción en tiempo resuelto demuestran la formación del estado con separación de cargas y un mayor tiempo de vida media ($\tau=20 \mu s$), que el observado para el correspondiente isoxazolino[60]fullereno ($\tau=1.5 \mu s$).

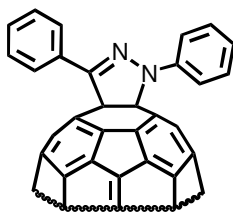
DISCUSIÓN DE RESULTADOS

CAPITULO 3

3. ESTUDIO DE LA RELACIÓN ENTRE PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA Y LA POLARIDAD DEL DISOLVENTE EN DERIVADOS DE FULLERENO MEDIANTE ESTUDIOS DE RMN

3.1. PLAN DE TRABAJO

Aunque el fenómeno de transferencia electrónica fotoinducida en derivados de fullereno ha sido muy estudiado¹⁷⁰ y se han descrito algunos casos de complejos de transferencia de carga (TC) de [60] y [70]fullereno,¹⁷¹ la primera observación directa de una interacción de TC intramolecular en estado fundamental ha sido descrita recientemente para un sistema que contenía un anillo de pirazolina unido al C₆₀ (**46**),^{37b} tal y como se ha detallado anteriormente en los antecedentes de este trabajo (Figura 100).



46

Figura 100

Dos hechos se tuvieron en cuenta como prueba de TC en estos compuestos: (i) En el espectro de 1H-RMN los protones orto, particularmente aquellos del grupo N-fenilo, aparecen desplazados a campo bajo con respecto a la correspondiente pirazolina. (ii) La observación de una banda de TC en el espectro de UV alrededor de 470 nm, que muestra un desplazamiento a mayores longitudes de onda cuando aumenta la polarizabilidad del

¹⁷⁰ a) R.M. Williams, M. Koeberg, J.M. Lawson, Y. An, Y. Rubin, M.N. Paddon-Row, J.W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, (1996), 5055; b) P.A. Liddell, D. Kuciauskas, J.P. Sumida, B. Nash, D. Nguyen, A.L. Moore, A. Moore, G. Devenis, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, (1997), 1400; c) M. Diekers, A. Hirsch, S. Pyo, J. Rivera, L. Echegoyen, *Eur. J. Org. Chem.*, (1998), 1111.

¹⁷¹ a) J.D. Crane, P.B. Hitchcock, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992), 1764; b) A. Izuoka, T. Tachikawa, T. Sugawara, Y. Suzuki, M. Cono, Y. Saito, M. Shinohara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992), 1472; c) M.M. Alam, A. Watanabe, O. Ito, *J. Photochem. Photobiol. A*, 104, (1997), 59.

disolvente utilizado. En otros ejemplos de este tipo de fenómeno,^{62,172} bandas débiles entre 450 y 520 nm se han atribuido a interacciones electrónicas entre los fragmentos dadores y aceptores. Sin embargo, el desapantallamiento de estos protones en ¹H-RMN puede ser debido a la fuerte anisotropía que originan las corrientes de anillo del C₆₀^{29b} y a la proximidad de estos átomos a la esfera de C₆₀. Por otra parte las bandas observadas en el espectro de UV-vis suelen ser bastante débiles por lo que sería interesante disponer de una herramienta para la determinación de la existencia de fenómenos de transferencia de carga en estado fundamental.

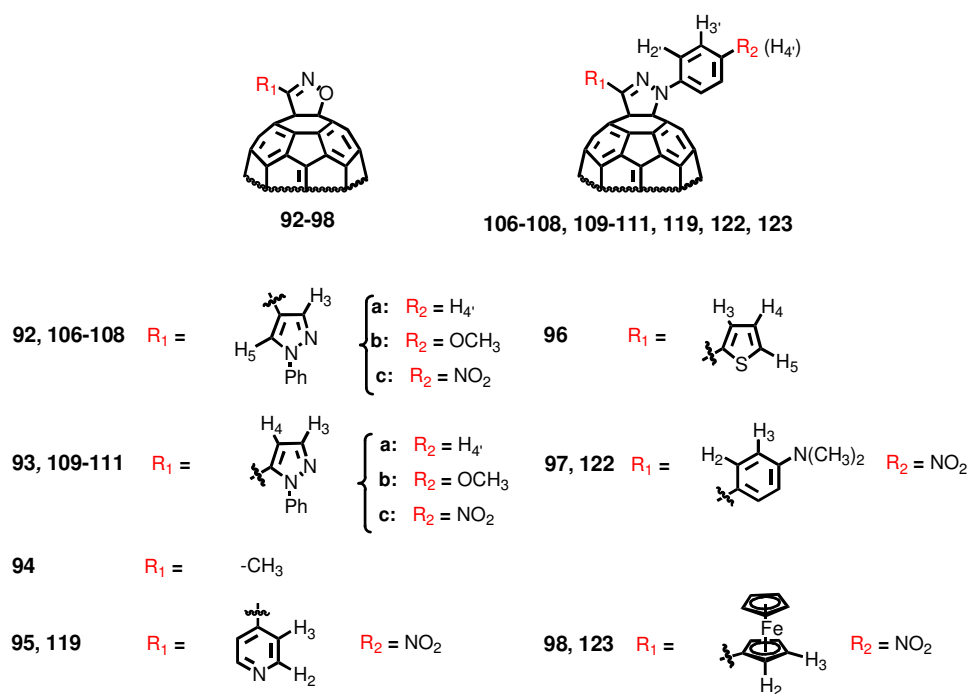


Figura 101

Con este objetivo, nos planteamos el estudio de la relación entre los desplazamientos en ¹H-RMN en diferentes disolventes y la polaridad de éstos. Así, estudiamos los espectros ¹H-RMN de los derivados isoxazolino y

¹⁷² J. Lalacay, J. Veciana, J. Vidal-Gancedo, J.L. Bourdelande, R. González-Moreno, C. Rovira, *J. Org. Chem.*, 63, (1998), 5201.

pirazolinofullerenos (**92-98**), (**106-108**), (**109-111**) y (**119**, **122** y **123**), los cuales quedan recogidos en la Figura 101.

3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se ha comentado en los antecedentes de esta memoria, la esfera de C_{60} presenta fuertes efectos de anisotropía debido a corrientes de anillo, ya que corrientes paramagnéticas soportadas por los pentágonos desapantallan los protones localizados sobre ellos y corrientes diamagnéticas soportadas por los hexágonos apantallan débilmente los protones localizados sobre su centro.^{29b} Por otro lado, se ha descrito que la magnitud del desplazamiento químico a bajo campo en la unidad dadora, cuando está unido al C_{60} , proporciona información directa sobre la existencia de interacciones de transferencia de carga entre el resto dador y el [60]fullereno.^{37b} Así, en 1,3-diarilpirazolinofullerenos sustituidos, los desplazamientos a bajo campo para los protones *orto* ($\Delta\delta = 0.79$ ppm) en el grupo *N-arilo*, en comparación con la pirazolina correspondiente, eran indicio de un proceso de transferencia de carga. Sin embargo, resulta interesante el hecho de que el desapantallamiento del grupo *C-fenilo* no haya sido observado, y como consecuencia, se haya sugerido que la interacción de transferencia de carga no tienen lugar desde el grupo *C-arilo* sino desde el grupo *N-arilo*.

Teniendo en cuenta estos datos, se han comparado los espectros de 1H -RMN de los cicloaductos estudiados con las correspondientes oximas e hidrazonas de partida, y los datos, junto con las diferencias de desplazamiento, quedan recogidos en la Tabla 26 y en la Tabla 27. Se observan fuertes efectos de desapantallamiento para los protones *orto* del grupo *N-arilo* en la mayoría de los pirazolinofullerenos con respecto a las correspondientes hidrazonas: **106**: $\Delta\delta = 0.89$ ppm, **107**: $\Delta\delta = 0.80$ ppm, **108**: $\Delta\delta = 1.18$ ppm, **109**: $\Delta\delta = 0.58$ ppm, **111**: $\Delta\delta = 0.68$ ppm, **119**: $\Delta\delta = 1.07$ ppm, **122**: $\Delta\delta = 1.20$ ppm, **123**: $\Delta\delta = 1.18$ ppm.

También, es interesante anotar que se observan fuertes efectos de desapantallamiento para los *C-sustituyentes* tanto en pirazolinas como en isoxazolininas: **92**: $\Delta\delta = 0.51$ ppm, **94**: $\Delta\delta = 0.92$ ppm, **95**: $\Delta\delta = 0.61$ ppm, **96**: $\Delta\delta =$

0.50 ppm, **97**: $\Delta\delta = 0.71$ ppm, **98**: $\Delta\delta = 0.70$ ppm, **106**: $\Delta\delta = 0.59$ ppm y 0.60 ppm, **107**: $\Delta\delta = 0.60$ ppm y 0.61 ppm, **108**: $\Delta\delta = 0.61$ ppm y 0.51 ppm, **119**: $\Delta\delta = 0.66$ ppm, **122**: $\Delta\delta = 0.60$ ppm.

Derivado		C-Sustituyente		
		Cicloadducto	(Oxima) ^a	Diferencia ^a
92 (84)^b	H ₃	8.74	8.63	0.11
	H ₅	8.52	8.01	0.51
93 (85)^b	H ₃	7.84	7.68	0.16
	H ₄	7.04	6.81	0.23
94 (86)^b	Me	2.75	1.83	0.92
95 (87)^b	H ₂	8.79	8.64	0.15
	H ₃	8.12	7.51	0.61
96 (88)^b	H ₃	8.05	7.55	0.50
	H ₄	7.17	7.08	0.09
	H ₅	7.55	7.38	0.17
97 (89)^b	NCH ₃	3.04	2.98	0.06
	H ₂	8.14	7.43	0.71
	H ₃	6.82	6.67	0.15
98 (90)^b	H _{Cp'}	4.18	4.21	-0.03
	H ₂	5.21	4.51	0.70
	H ₃	4.53	4.35	0.18

^a Diferencias > 0.50 se indican en negrita.

^b Los compuestos entre paréntesis corresponden a las oximas de partida.

Tabla 26. Diferencia de desplazamientos químicos en ¹H-RMN entre los cicloadductos y oximas. Disolvente, CDCl₃.

Comp.	C-SUSTITUYENTE				N-SUSTITUYENTE			
		cicloaducto	hidrazona	diferencia ^a		cicloaducto	hidrazona	diferencia ^a
106 (100)^b	H ₃	8.54	7.95	0.59	H ₂	7.95	7.06	0.89
	H ₅	8.71	8.11	0.60	H ₃	7.49	7.25	0.24
					H ₄	7.36	6.84	0.52
107 (101)^b	H ₃	8.53	7.93	0.60	H ₂	7.81	7.01	0.80
	H ₅	8.7	8.09	0.61	H ₃	7.02	6.83	0.19
108 (102)^b	H ₃	8.55	7.94	0.61	H ₂	8.28	7.1	1.18
	H ₅	8.73	8.22	0.51	H ₃	8.36	8.2	0.16
109 (103)^b	H ₃	7.76	7.63	0.13	H ₂	7.51	6.93	0.58
	H ₄	7.05	6.85	0.20	H ₃	7.3	7.25	0.05
					H ₄	7.14	6.91	0.23
110 (104)^b	H ₃	7.8	7.63	0.17	H ₂	7.35	6.93	0.42
	H ₄	7.05	6.7	0.35	H ₃	6.84	6.79	0.05
111 (105)^b	H ₃	7.86	7.72	0.14	H ₂	7.66	6.98	0.68
	H ₄	7.14	6.89	0.25	H ₃	8.18	8.16	0.02
119 (113)^b	H ₂	8.81	8.66	0.15	H ₂	8.26	7.19	1.07
	H ₃	8.21	7.55	0.66	H ₃	8.37	8.23	0.14
122 (116)^b	NCH ₃	3.06	3.02	0.04	H ₂	8.26	7.06	1.20
	H ₂	8.16	7.56	0.60	H ₃	8.33	8.16	0.17
	H ₃	6.82	6.71	0.11				
123 (117)^b	H _{cp}	4.23	4.2	0.03	H ₂	8.21	7.03	1.18
	H ₂	5.28	4.4	0.88	H ₃	8.33	8.17	0.16
	H ₃	4.59	4.62	-0.03				

^a Diferencias > 0.50 se indican en negrita.

^b Los compuestos entre paréntesis corresponden a las hidrazonas de partida

Tabla 27. Diferencias de desplazamientos químicos en ¹H-RMN, entre cicloaductos e hidrazonas. Disolvente, CDCl₃.

Comparando los 4- y 5- pirazolil-derivados, **92**, **106**, **107**, **108** y **95**, **109**, **110** y **111**, respectivamente, se observa que no tiene lugar un significativo desapantallamiento en los 5- pirazolinofullerenos sustituidos y , como consecuencia, de acuerdo con la hipótesis previamente mencionada, en estos derivados no tendrían lugar procesos de transferencia de carga.

Considerando que las diferencias de desplazamiento observadas podrían ser debidas, como se ha indicado anteriormente, a procesos de transferencia de carga, pero también a la anisotropía de la esfera del C₆₀ y teniendo en cuenta que la espectroscopia de ¹³C-RMN es más sensible a la densidad electrónica, y que los efectos anisotrópicos son minimizados en comparación con la espectroscopia ¹H-RMN,¹⁷³ se realizó el estudio de los espectros de ¹³C-RMN de los derivados, en orden a confirmar si los efectos de desapantallamiento son producidos por procesos de transferencia de carga y no por efectos anisotrópicos. En la Tabla 28 se recogen las señales representativas de los espectros de ¹³C-RMN de los compuestos **106-108** y **109-111**, y de las correspondientes hidrazonas **100-102** y **103-105**.

Comparando los espectros de ¹³C-RMN de los compuestos **106-108** (derivados 4-pirazolil-sustituidos) con los de las correspondientes hidrazonas **100-102** (Tabla 28) (Figura 102), se observa que los 4-pirazolil-derivados muestran un fuerte desapantallamiento (sobre 11.8 ppm) de los C-orto en el grupo N-arilo de la pirazolina. En el otro lado de la molécula no hay evidencia de un desapantallamiento significativo en el anillo de pirazol, indicando que la transferencia de carga, si es que existe, debería producirse desde el anillo N-arilo y no desde el C-sustituyente como sugieren los datos de ¹H-RMN.

En los compuestos **109-111** (derivados 5-pirazolil-sustituidos), se observa, comparando con las correspondientes hidrazonas (**103-105**), un desapantallamiento de los C-orto del grupo N-aril pirazolina similar al observado para los derivados 4-pirazolil-sustituidos (sobre 11.8 ppm), y además un desapantallamiento del C₄ del anillo de pirazol (sobre 5 ppm), sugiriendo que el

¹⁷³ E. Breitmaier, W. Voelter, *Carbon-13 NMR Spectroscopy. High-Resolution Methods and Applications in Organic Chemistry and Biochemistry*, 3rd Ed. VCH, Weinheim, (1989).

proceso de transferencia de carga tendría lugar desde ambas zonas de la molécula, el anillo *N*-arilo y el anillo de pirazol. Este resultado se opone a lo descrito por los espectros de ^1H -RMN y sugiere que el fuerte desapantallamiento observado en los espectros de ^1H -RMN se debería principalmente a la anisotropía del fullereno.

En resumen, no se considera el efecto de desapantallamiento en los espectros de ^1H -RMN como una herramienta decisiva para indicar que tienen lugar procesos de transferencia de carga, ya que otros métodos (espectroscopia de ^{13}C -RMN, espectroscopia UV-vis, espectroscopia de fluorescencia y espectroscopia de absorción resuelta en tiempo), indican una mayor eficacia del proceso de transferencia de carga en los 5-pirazolil derivados que en los 4-pirazolil derivados. Esta situación contrasta con lo sugerido por la espectroscopia de ^1H -RMN, y por tanto, el desapantallamiento observado para las señales correspondientes a los protones más cercanos a la esfera de C_{60} sería consecuencia del fuerte efecto anisotrópico del fullereno. Se han descrito recientemente resultados en los que la proximidad de los sustituyentes al C_{60} dan lugar al desapantallamiento de las señales en los espectros de RMN.¹⁷⁴

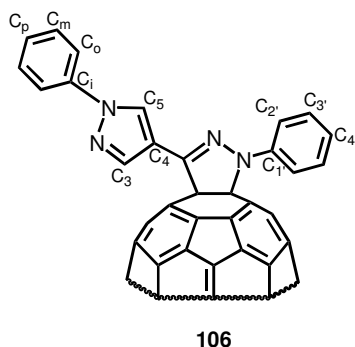


Figura 102

¹⁷⁴ Y. Kubo, A. Sugasaki, M. Ikeda, K. Sugiyasu, K. Sonoda, A. Ikeda, M. Takeuchi, S. Shinkai, *Org. Lett.*, 4, (2002), 925.

	C-<i>i</i>	C-<i>o</i>	C-<i>m</i>	C-<i>p</i>	C-<i>3</i>	C-<i>4</i>	C-<i>5</i>	C-<i>1'</i>	C-<i>2'</i>	C-<i>3'</i>	C-<i>4'</i>	C=N
106	---	117.9	128.1	125.6	140.8	---	123.5	---	124.6	127.8	122.5	
100	140.1	119.3	129.7	127.0	139.7	114.2	124.6	129.9	112.9	129.5	120.2	144.9
107	---	119.6	129.8	127.3	140.9	117.1	126.0	---	126.7	114.8	158.0	
101	140.2	119.4	129.8	127.0	139.2	115.1	124.6	139.4	115.1*	114.4*	152.3	139.4
108	---	119.7*	129.9	126.6	142.5	---	127.7	---	119.4*	125.6	---	
102	134.8	118.4	129.6	126.8	139.2	120.3	126.6	137.9	110.9	126.2	129.6	150.6
109	---	126.4	129.5*	128.5	140.5	110.1	---	---	123.5	129.4*	125.3	
103	138.9	125.9	129.5*	129.5*	140.8	105.4	139.8	126.3	113.0	129.5*	120.4	144.1
110	137.7	126.4	129.5	128.5	140.5	110.0	136.3	129.7	126.0	114.6	157.8	
104	139.5	125.9	129.5	128.5	140.5	105.1	---	125.3	114.2	115.0	154.4	138.2
111	---	125.4	128.8	127.6	140.7	110.6	---	---	119.6	126.5	129.1	
105	131.7	126.0*	129.6	128.8	140.8	106.6	139.2**	138.2**	112.1	126.5*	129.1	149.0

* *La asignación de estas señales puede ser intercambiada.*

** *La asignación de estas señales puede ser intercambiada.*

^a *Señales con desplazamientos > 8 se indican en negrita.*

Tabla 28. Datos de ¹³C-RMN para los compuestos **106-108** y **109-111** y las hidrazonas de partida **100-102** y **103-105** en CDCl₃^a.

3.2.1. EFECTO DEL DISOLVENTE SOBRE LOS ESPECTROS DE ^1H -RMN

En la literatura aparecen trabajos que describen la estructura electrónica de los cromóforos mediante el estudio de la evolución de los espectros de ^1H -RMN con la polaridad del disolvente.¹⁷⁵ Los compuestos polares se orientan y/o se polarizan rodeando a las moléculas del disolvente, dando lugar a la aparición de un campo eléctrico. En el caso de moléculas polares en disolventes polares, pueden tener lugar significativas interacciones con el campo y, por tanto, pueden polarizar las moléculas de soluto. La magnitud de este efecto está relacionada con la polarizabilidad de la molécula y ha sido utilizada para estudiar el efecto de la polaridad del disolvente sobre la estructura en estado fundamental.¹⁷⁶ Con estos datos en mente, nos planteamos el hecho de que este efecto pudiera ser utilizado como una prueba de la existencia de un fenómeno de transferencia de carga desde el resto orgánico hacia la unidad de C_{60} en los nuevos sistemas sintetizados.

Para ello se han recogido los espectros de ^1H -RMN de los isoxazolinofullerenos **92-98** y los pirazolinofullerenos **106-108**, **109-111** y **119**, **122** y **123**, en disolventes de diferente polaridad y se han comparado con los espectros de las correspondientes oximas e hidrazonas de partida en los mismos disolventes.

Las gráficas que se recogen, describen los desplazamientos químicos para unos protones dados, en función de la polaridad del disolvente (expresada como valores E_T^N -parámetro semiempírico de la polaridad del disolvente)¹⁴⁹ para los cicloaductos y las correspondientes oximas e hidrazonas. Una mayor pendiente de la recta para el cicloaducto indicaría una mayor polarizabilidad del sistema y, por tanto, una situación más favorable para que tengan lugar procesos de transferencia de carga. Se han utilizado únicamente, benceno- d_6 , cloroformo- d_1 y diclorometano- d_2 como disolventes debido a la baja solubilidad que presentan los derivados de C_{60} en otros disolventes.

¹⁷⁵ a) J.O. Morley, R.M. Morley, R. Docherty, M.H. Cherlton, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, (1997), 10192; b) C. Maertens, C. Detrembleur, P. Dubois, R. Jérôme, C. Boutton, A. Persoons, T. Kogej, J.L. Brédas, *Chem. Eur. J.*, 5, (1999), 369 y todas las referencias incluidas.

¹⁷⁶ M. Blanchard-Desce, V. Alain, P.V. Bedwoth, S.R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lelus, R. Wortmann, *Chem. Eur. J.*, 3, (1997), 1091.

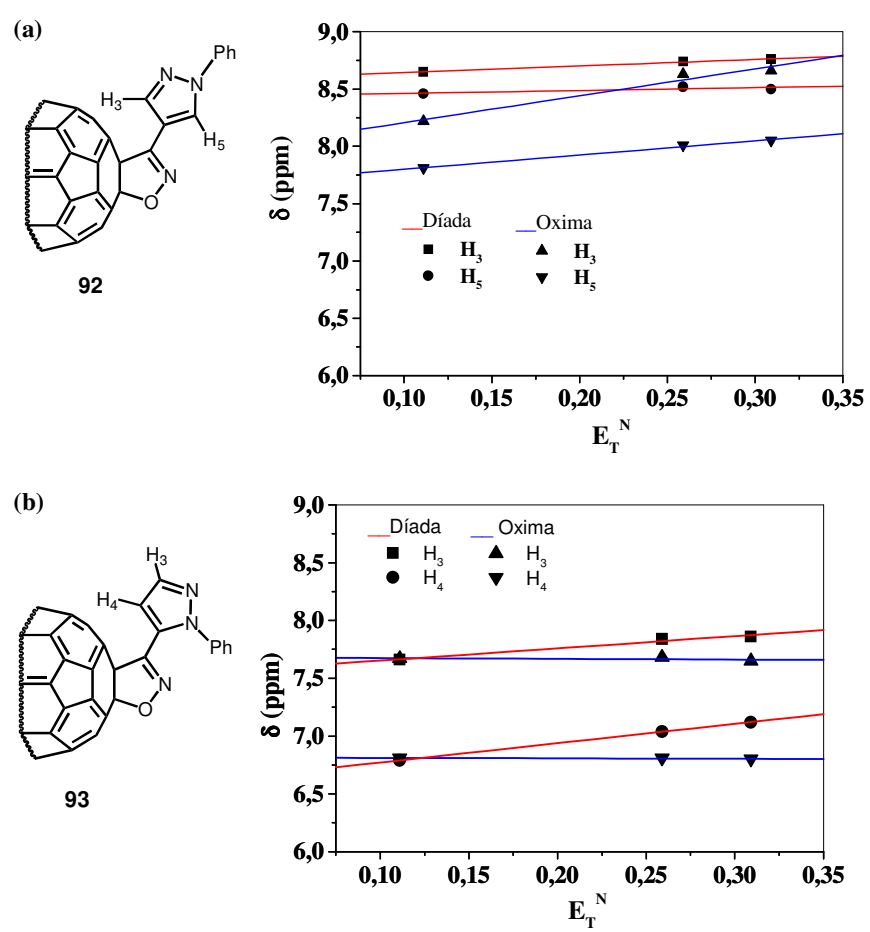


Figura 103. Evolución de los desplazamientos químicos en los cicloaductos y oximas, respectivamente: (a) 92/84; (b) 93/85.

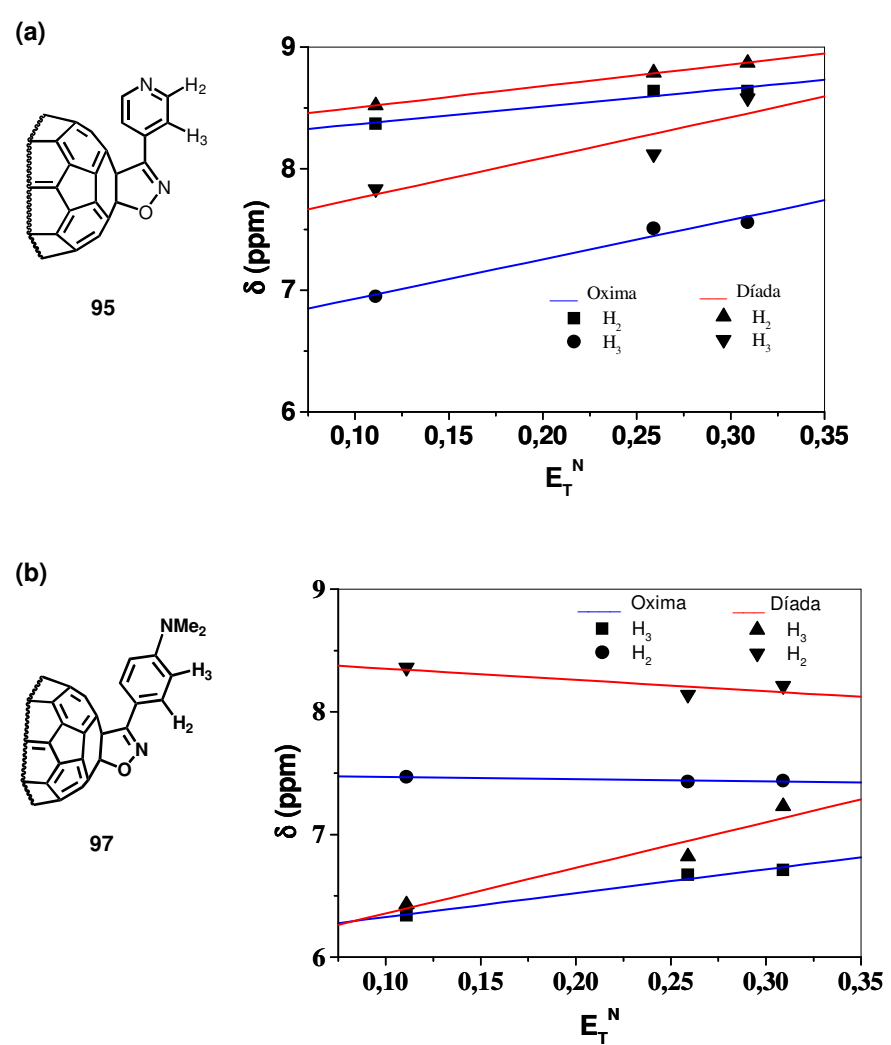
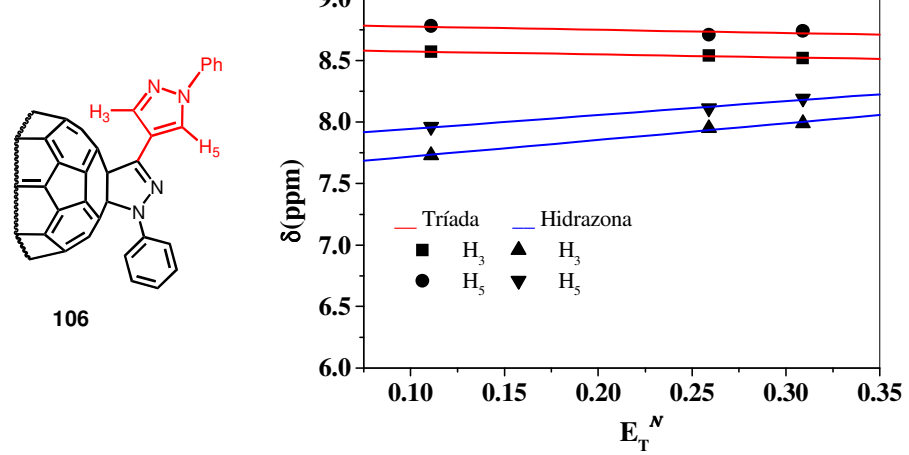


Figura 104. Evolución de los desplazamientos químicos en los cicloaductos y oximas, respectivamente: (a) 95/87; (b) 97/89.

(a) C-sustituyente



(b) N-sustituyente

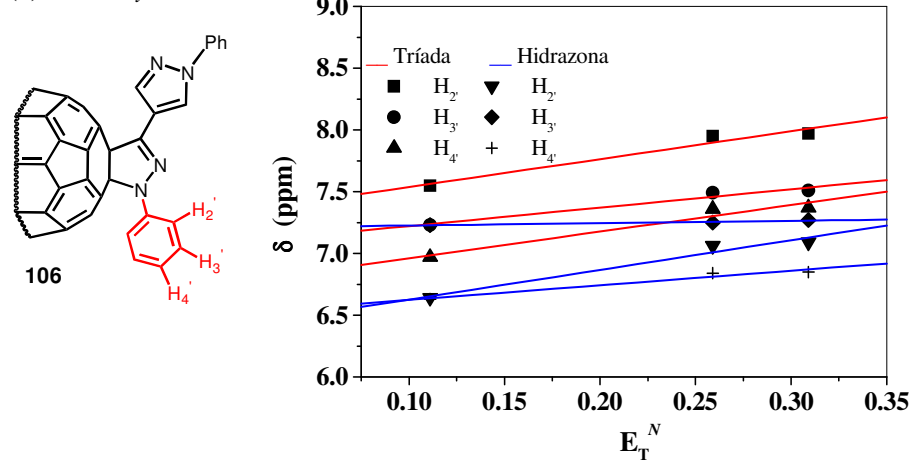


Figura 105. Evolución de los desplazamientos químicos en el cicladucto **106** y en las hidrazona correspondiente **100**; (a) C-sustituyente, (b) N-sustituyente.

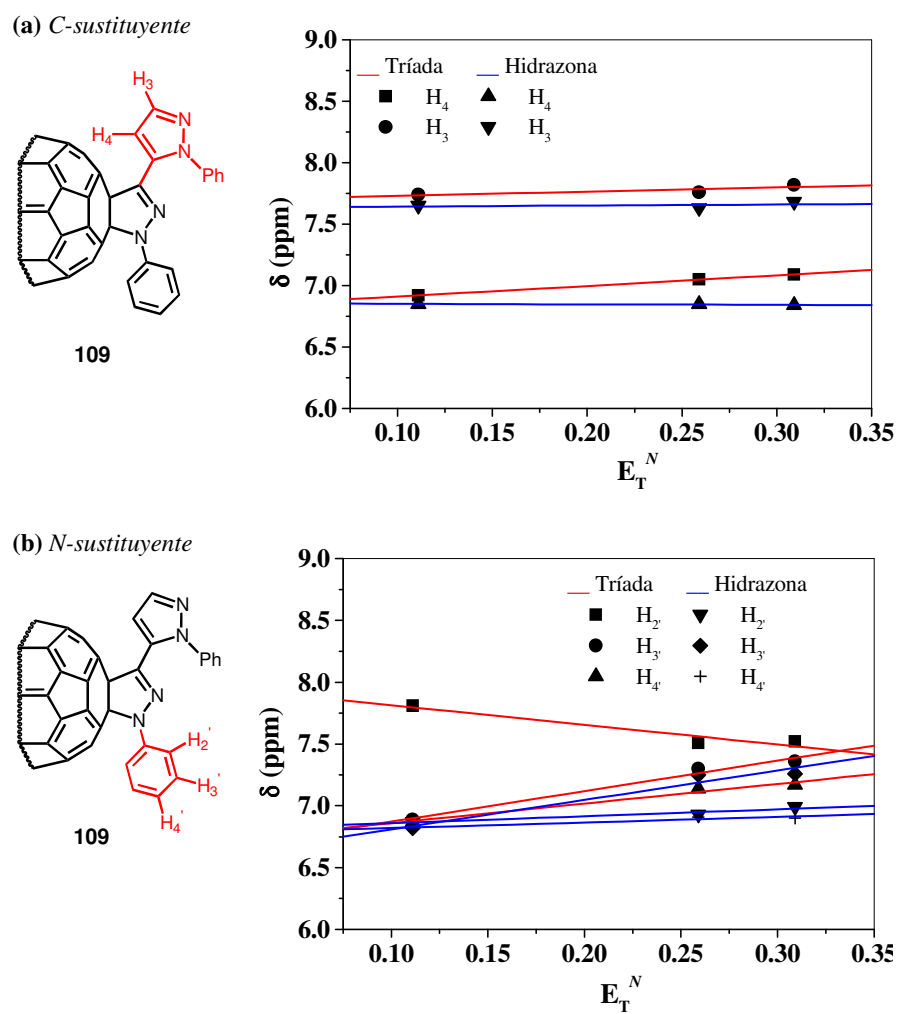


Figura 106. Evolución de los desplazamientos químicos en el cicloaducto **109** y en la hidrazona correspondiente **103**; (a) C-sustituyente, (b) N-sustituyente.

De este modo, como se recoge en la Figura 103, Figura 104, Figura 105 y Figura 106, escogidas como ejemplos, se estudió la evolución de los desplazamientos químicos en ^1H -RMN de los cicloaductos y de las correspondientes oximas e hidrazonas con la polaridad del disolvente, para el anillo de pirazol y el grupo N-arilo de la pirazolina. Los resultados se muestran en la Tabla 29 junto con los valores E_T^N .

Derivado	Cicloaducto	(Oxima o Hidrazona)
----------	-------------	----------------------

		disolvente				disolvente			
		<i>C₆D₆</i>	<i>CDCl₃</i>	<i>CD₂Cl₂</i>	<i>Pdte.^a</i>	<i>C₆D₆</i>	<i>CDCl₃</i>	<i>CD₂Cl₂</i>	<i>Pdte.^a</i>
92 (84)^b	H ₃	8.65	8.74	8.76	0.56	8.22	8.63	8.66	2.34
	H ₅	8.46	8.52	8.50	0.25	7.81	8.01	8.05	1.20
93 (85)^b	H ₃	7.66	7.84	7.86	1.05	7.67	7.68	7.65	−0.06
	H ₄	6.79	7.04	7.12	1.67	6.81	6.81	6.80	−0.04
94 (86)^b	Me	2.18	2.75	2.74	3.06	1.54	1.83	1.87	1.73
95 (87)^b	H ₂	8.52	8.79	8.87	1.78	8.37	8.64	8.64	1.46
	H ₃	7.83	8.12	8.58	3.37	6.95	7.51	7.56	3.42
96 (88)^b	H ₃	7.98	8.05	8.12	0.65	6.92	7.55	7.63	3.74
	H ₄	6.59	7.17	7.22	3.35	6.57	7.08	7.14	3.00
	H ₅	6.81	7.55	7.64	4.37	6.77	7.38	7.37	3.28
97 (89)^b	NMe ₂	2.33	3.04	3.10	4.09	2.32	2.98	3.00	3.67
	H ₂	8.36	8.14	8.21	−0.92	7.47	7.43	7.44	−0.18
	H ₃	6.43	6.82	7.23	3.72	6.34	6.67	6.71	1.95
98 (90)^b	H _{Cp'}	4.00	4.18	4.24	1.21	3.87	4.21	4.24	1.96
	H ₂	5.26	5.21	5.25	−0.11	4.34	4.51	4.53	1.00
	H ₃	4.12	4.53	4.60	2.50	4.25	4.35	4.38	0.66
	H ₅	6.81	7.55	7.64	4.37	6.77	7.38	7.37	3.28
106 (100)^b	H ₃	8.57	8.54	8.52	−0.24	7.73	7.95	7.99	1.35
	H ₅	8.78	8.71	8.74	−0.26	7.96	8.11	8.19	1.13
	H ₂ '	7.55	7.95	7.97	2.25	6.64	7.06	7.09	2.40
	H ₃ '	7.23	7.49	7.51	1.49	7.23	7.25	7.27	0.19
	H ₄ '	6.97	7.36	7.37	2.16	6.63	6.84	6.85	1.18
107 (101)^b	H ₃	8.59	8.53	8.51	−0.40	7.74	7.93	7.97	1.18
	H ₅	8.78	8.70	8.74	−0.28	7.99	8.09	8.17	0.86
	H ₂ '	7.94	7.81	7.83	−0.63	7.04	7.01	7.04	−0.05
	H ₃ '	6.85	7.02	7.04	1.00	6.89	6.83	6.85	−0.25
108 (102)^b	H ₃	8.50	8.55	8.55	0.27	7.67	7.94	7.87	1.20
	H ₅	8.68	8.73	8.77	0.43	7.92	8.22	8.26	1.79
	H ₂ '	8.05	8.28	8.33	1.45	6.57	7.10	7.14	3.04
	H ₃ '	8.05	8.36	8.33	1.57	8.09	8.20	8.18	0.52
109 (103)^b	H ₃	7.74	7.76	7.82	0.34	7.65	7.63	7.68	0.09
	H ₄	6.92	7.05	7.09	0.86	6.85	6.85	6.84	−0.04
	H ₂ '	7.81	7.51	7.52	−1.59	6.87	6.93	6.99	0.56
	H ₃ '	6.89	7.30	7.36	2.46	6.82	7.25	7.26	2.38
	H ₄ '	6.87	7.14	7.17	1.59	6.82	6.91	6.90	0.45
110	H ₃	7.75	7.80	7.81	0.31	7.65	7.63	7.66	−0.14
	H ₄	6.94	7.05	7.08	0.72	6.81	6.70	6.49	−0.74

Derivado		Cicloaducto				(Oxima o Hidrazona)			
		disolvente				disolvente			
		<i>C₆D₆</i>	<i>CDCl₃</i>	<i>CD₂Cl₂</i>		<i>C₆D₆</i>	<i>CDCl₃</i>	<i>CD₂Cl₂</i>	
(104) ^b	H ₂ ,	7.56	7.35	7.41	−0.91	6.87	6.93	6.93	0.41
	H ₃ ,	6.72	6.84	6.89	0.85	6.82	6.79	8.82	−0.20
111	H ₃	7.71	7.86	7.84	0.74	7.66	7.72	7.70	0.25
	H ₄	6.93	7.14	7.16	1.22	6.64	6.89	6.89	1.36
(105) ^b	H ₂ ,	7.48	7.66	7.69	1.10	6.43	6.98	7.00	3.07
	H ₃ ,	7.85	8.18	8.17	1.76	8.01	8.16	8.14	0.74
119	H ₂	8.72	8.81	8.78	0.37	8.60	8.66	8.70	0.21
	H ₃	8.03	8.21	8.29	1.29	7.00	7.55	7.57	3.07
(113) ^b	H ₂ ,	8.00	8.26	8.31	1.61	6.47	7.19	7.23	4.07
	H ₃ ,	8.08	8.37	8.37	1.58	8.60	8.23	8.21	1.01
122	NMe ₂	2.37	3.06	3.08	3.83	2.41	3.02	3.02	3.32
	H ₂	8.45	8.16	8.22	−0.85	7.58	7.56	7.58	−0.03
	H ₃	6.92	6.82	7.24	3.22	6.56	6.71	6.74	0.93
(116) ^b	H ₂ ,	8.11	8.26	8.33	1.58	6.54	7.06	7.10	2.99
	H ₃ ,	8.20	8.33	8.33	1.20	8.09	8.16	8.15	0.34
123	H _{cp}	4.03	4.23	4.24	1.13	3.94	4.20	4.30	1.80
	H ₂	5.23	5.28	5.32	0.43	4.08	4.40	4.53	2.25
	H ₃	4.22	4.59	4.60	2.05	4.42	4.62	4.77	1.67
	H ₂ ,	7.98	8.21	8.25	1.41	6.55	7.03	7.03	2.61
(117) ^b	H ₃ ,	7.98	8.33	8.32	1.86	8.05	8.17	8.15	0.57

^a Valores significativos de pendientes altas se indican en negrita.

^b Los compuestos entre paréntesis corresponden a las oximas e hidrazonas de partida

Tabla 29. Desplazamientos químicos en *C₆D₆* (*E_T^N* = 0.111), *CDCl₃* (*E_T^N* = 0.259), y *CD₂Cl₂* (*E_T^N* = 0.309).

La comparación de las pendientes de las rectas de los compuestos de partida y las de los cicloaductos permite llegar a interesantes conclusiones referentes a las interacciones entre la esfera del fullereno y los sustituyentes.

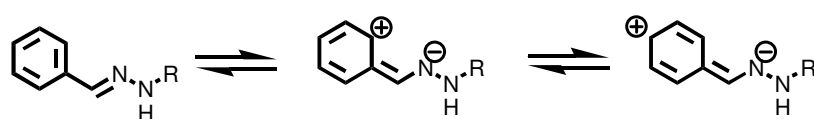
En orden a clarificar los resultados se ha dividido el análisis en las dos clases de grupos que se encuentran unidos al anillo de pirazolina: *C-sustituyentes* y *N-sustituyentes*.

3.2.1.1. C-Sustituyentes

Los *C-sustituyentes* se pueden polarizar dando lugar a las estructuras resonantes representadas en el Esquema 55. En disolventes polares, las

estructuras polares estarían más estabilizadas y, como consecuencia, los protones *orto* y *para* del *C*-sustituyente se desapantallarían.

Comparando el desapantallamiento en cicloaductos, oximas e hidrazonas, un mayor efecto de desapantallamiento estaría relacionado con una mayor participación de las estructuras polares, esto es, con una mayor transferencia de carga desde el sustituyente a la esfera de fullereno.



Esquema 55

Como muestra la Figura 107, el anillo de pirazol se comporta de modo diferente en las dos series de compuestos: 4-pirazolil y 5-pirazolil-derivados. Se puede ver que la transferencia de carga no se observaría en los derivados 4-pirazolil derivados (**92**, **106-108**) ya que las pendientes de los hidrógenos (H_3 y H_5) del *C*-sustituyente en los cicloaductos, son menores que las correspondientes pendientes de la oxima **84** y de las hidrazonas **100-102**.

Por el contrario, en los derivados 5-pirazolil (**103**, **109-111**) la transferencia de carga se produciría, ya que las pendientes para los hidrógenos (H_3 y H_4) en los cicloaductos (**93**, **109-111**) son mayores que en la oxima **85** y en las hidrazonas **103-105**. Este efecto indica que la transferencia de carga ocurriría en los derivados 5-pirazolil (**93,109-111**), pero no tendría lugar en los derivados 4-pirazolil (**92**, **106-108**).

Como muestra la Tabla 29, en los derivados 5-pirazolil el efecto de desapantallamiento y las mayores pendientes en los cicloaductos son especialmente evidentes en los protones cercanos a la parte dadora de la molécula. Una mayor pendiente se observa para H_4 , que es el más cercano a los anillos de pirazolina e isoxazolina, en relación a H_3 y a partir de este hecho se podría deducir, que la transferencia de carga se produce desde los anillos de pirazolina e isoxazolina. Esta situación está completamente de

acuerdo con los resultados obtenidos previamente mediante espectroscopia UV-vis donde se planteaba que la transferencia de carga se producía desde el par de electrones del heteroátomo directamente unido a la esfera de fullereno.

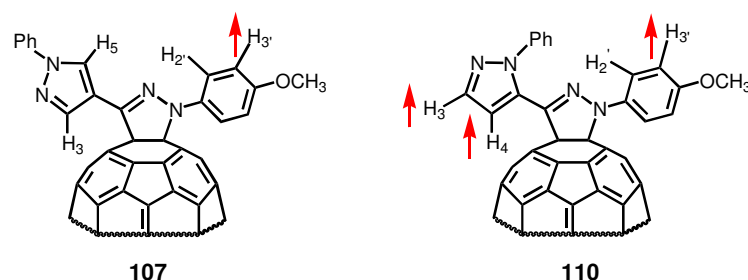


Figura 107. Evolución de las pendientes en las gráficas (δ vs E_T^N), para los derivados **107** y **110** (↑ indica una mayor pendiente para los cicloaductos (**107** y **110**) con respecto a las hidrazonas de partida (**101** y **104**)).

Una situación similar se observa en la isoxazolina **94**, donde la transferencia de carga se produce desde el átomo de oxígeno, ya que no contiene un grupo fuertemente dador. Del mismo modo, la transferencia de carga no se produciría desde el C-sustituyente en la isoxazolina **95** o en la pirazolina **119**, donde el sustituyente es un heterociclo π -deficiente.

Una situación diferente se observa en los compuestos **97** y **122**, donde ambos derivados contienen un grupo *N,N*-dimetil, en los compuestos **98** y **123**, que incorporan un grupo ferrocenil y en el derivado **96** que contiene un grupo tienil. En todos estos casos se observan mayores pendientes en los cicloaductos y es indicativo de un proceso de transferencia de carga. Sin embargo, en estos compuestos la mayor pendiente no se observa para los protones más cercanos a los anillos de isoxazolina y pirazolina, en H₃ (el más cercano al grupo *N,N*-dimetilamino) en **97** y **122**, H₃ en **98** y **123** (el más cercano al grupo ferrocenilo), y H₅ en **96** (el más cercano al átomo de azufre). Todos estos compuestos contienen un grupo fuertemente electrodador y por tanto podría concluirse que la transferencia de carga se produce fundamentalmente desde el sustituyente, así, desde el grupo dimetilamino en **97** y **122**, el átomo de azufre en **96** y el anillo de ciclopentadienilo en **98** y **123**.

Una última cuestión sería – por qué se observa transferencia de carga en los isoxazolino y pirazolino derivados 5-pirazolil-sustituidos y no en los derivados isoméricos 4-sustituidos (ver Tabla 29).

Para responder esta pregunta utilizamos la espectroscopia ^{13}C -RMN, teniendo en cuenta que la extensión de la conjugación entre los anillos fenilo y pirazol en los pirazolil-fenil-sustituidos puede deducirse desde la diferencia $\delta_{m-C} - \delta_{o-C}$.¹⁷⁷ En pirazoles 4-sustituidos, el anillo de pirazol y el grupo fenilo están casi totalmente conjugados, tal y como indican la diferencia $\delta_{m-C} - \delta_{o-C} = 10.2$ ppm en **107** y **108**, y los cálculos semiempíricos (PM3) de los ángulos dihedros fenil-pirazol (9.76°) e isoxazolina-pirazol (32.02°). En estos casos la densidad electrónica del anillo de pirazol se dirige directamente hacia el grupo fenilo y no hacia el anillo de isoxazolina o pirazolina. La mayor densidad electrónica en el grupo fenilo se demuestra mediante el fuerte apantallamiento de los carbonos *orto* de dicho grupo, tal y como indica el desplazamiento a bajo campo de la señal correspondiente para los pirazolinoderivados **106-108** ($\delta = 117.9$ ppm, 119.6 ppm y 119.7 ppm, respectivamente).

Sin embargo, en los pirazoles 5-sustituidos la conjugación del anillo de pirazol con el grupo fenilo se encuentra impedida, tal y como indica la diferencia $\delta_{m-C} - \delta_{o-C} = 3.1$ ppm en **109** y 3.4 ppm en **110** y los ángulos fenil-pirazol calculados (88.09°) e isoxazolina-pirazol (11.98°). El mayor desplazamiento químico de los carbonos *orto* de los pirazolinoderivados **109-111** ($\delta = 126.4$ ppm, 126.4 ppm y 125.4 ppm, respectivamente) confirma que la densidad electrónica no se encuentra dirigida hacia el grupo fenilo. En este caso, la densidad electrónica del anillo de pirazol se dirigiría hacia el anillo de pirazolina o isoxazolina, de este modo, estaría favorecido el proceso de transferencia de carga hacia la esfera de fullereno.

¹⁷⁷ a) M. Begtrup, *Acta Chem. Scand.*, 27, (1973), 3101; b) J.R. Carrillo, F.P. Cossío, A. Díaz-Ortiz, M.J. Gómez-Escalonilla, A. de la Hoz, B. Lecea, A. Moreno, P. Prieto, *Tetrahedron*, 57, (2001), 4179.

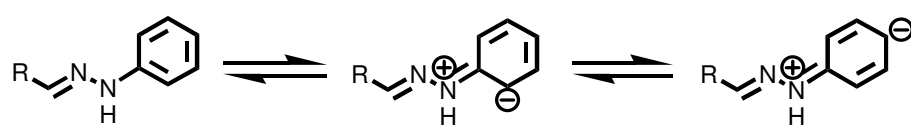
3.2.1.2. *N*-Sustituyentes

La naturaleza de los *N*-sustituyentes en sistemas pirazolinofullerenos tiene una marcada influencia sobre las pendientes y, por tanto, en el proceso de transferencia de carga.

La presencia de un grupo electroatractor en el *N*-sustituyente produce un aumento en las pendientes para los protones de los *C*-sustituyentes tanto en hidrazonas como en cicloaductos, pero este efecto es especialmente importante en los cicloaductos, donde este efecto indicaría una mayor polarización cuando se introducen esta clase de sustituyentes. De este modo, la introducción en el *N*-sustituyente de grupos con diferentes características electrónicas permite modular la naturaleza electrónica del cicloaducto, y por tanto, el proceso de transferencia de carga.

De acuerdo con los valores observados para las pendientes, se puede deducir el siguiente orden para la intensidad con que tiene lugar el proceso de transferencia de carga: pirazolina *N*-*p*-metoxifenil < pirazolina *N*-fenil < pirazolina *N*-*p*-nitrofenil < isoxazolina (para estas comparaciones ver Tabla 29, pendientes para H₃ y H₄ en los compuestos **109**, **110**, **111** y **93**).

El Esquema 56 muestra las estructuras de resonancia que resultan de la polarización del *N*-sustituyente. En términos del *N*-sustituyente, tanto hidrazonas como cicloaductos muestran altas pendientes y esto es indicativo de una mayor polaridad. La pendiente para H₂ (protón *orto* al átomo de nitrógeno) es siempre más alta en la hidrazona, mientras que para H₃ (protón *meta* al átomo de nitrógeno) la pendiente es siempre más alta en el cicloaducto, particularmente cuando se encuentra presente un grupo *p*-nitro.



Esquema 56

La variación de las pendientes muestra una vez más, que la densidad de carga se dirige hacia el anillo de pirazolina. Esta situación está completamente de acuerdo con la hipótesis de transferencia de carga desde el heteroátomo, tanto en isoxazolino como en pirazolinofullerenos.

3.3. CONCLUSIONES

Del análisis de los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de los compuestos estudiados se extraen las siguientes conclusiones:

1. Se ha mostrado que los estudios de la dependencia de los desplazamientos en espectroscopia RMN respecto al disolvente pueden utilizarse como prueba de la existencia de un proceso de transferencia de carga en estado fundamental en isoxazolino- y pirazolinofullerenos.

2. Después de registrar los espectros ^1H -RMN en disolventes con diferentes polarizabilidades y comparando las pendientes de los cicloaductos y de las correspondientes oximas e hidrazonas, podemos concluir que :

- (i) Una mayor pendiente en la representación del desplazamiento químico de los hidrógenos más próximos a la esfera de C_{60} , frente a parámetros de polaridad del disolvente (E_T^N) indica una mayor transferencia de carga.
- (ii) Esta técnica presenta ventajas sobre el UV-vis, ya que no sólo pone de manifiesto la existencia del proceso de transferencia de carga, sino que indica el grupo responsable del proceso al ser más afectados por la naturaleza del disolvente los protones más próximos a la esfera del fullereno.

3. De este modo, estos resultados abren nuevas posibilidades en la química del C_{60} , ya que permiten utilizar esta técnica como herramienta para elucidar las propiedades de los derivados de fullereno.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

CAPITULO 4

4. ESTUDIO DE LA MODIFICACIÓN DE LA REGIOSELECTIVIDAD EN CICLOADICIONES AL C₇₀ BAJO IRRADIACIÓN MICROONDAS

4.1. PLAN DE TRABAJO

Como ya se ha indicado en los antecedentes de este trabajo, la radiación microondas es una fuente de energía no convencional cuya utilidad sintética en química orgánica ha aumentado considerablemente en los últimos años.¹⁷⁸

El uso de las microondas permite obtener significativas reducciones en los tiempos de reacción así como reacciones más limpias que aquellas que se llevan a cabo mediante calefacción clásica, e incluso en muchos casos mejores rendimientos. No obstante, en la mayoría de las reacciones estudiadas la reactividad química no varía (los productos obtenidos por irradiación microondas son idénticos a los obtenidos por calefacción clásica), y tampoco se observan cambios en la distribución isomérica.

Sin embargo como ya se ha comentado en los antecedentes de esta memoria, un importante trabajo de Stuerge muestra,¹³⁵ utilizando como ejemplo la sulfonación del naftaleno, que controlando la velocidad de calefacción se puede modificar la distribución isomérica inducida por el cambio en la potencia de la irradiación microondas. Además, el hecho de que los perfiles de temperatura que se alcanzan mediante irradiación microondas no sean accesibles mediante calefacción clásica permite que pueda realizarse un control cinético.

También se han descrito otros casos donde la quimio-, regio- y estereoselectividad pueden ser modificadas e incluso invertidas por la utilización de las microondas como fuente de energía, en comparación con el uso de la calefacción clásica.^{111a}

Aunque las cicloadiciones al C₆₀ han sido ampliamente estudiadas en los últimos años,¹⁷⁹ muchos menos trabajos se han llevado a cabo con el C₇₀ como resultado de su menor simetría. Nuestro grupo de investigación ha aplicado las microondas en reacciones

¹⁷⁸ a) G. Majetich, K. Wheless, *Microwave-Enhanced Chemistry. Fundamentals Sample Preparation and Applications*; H.M. Kingston, S.J. Haswell, Eds.; American Chemistry Society; b) A. Loupy, L. Perreux, *Tetrahedron*, (2001), 9199.

¹⁷⁹ a) A. Hirsch, *Synthesis*, 895, (1995); b) W. Sliwa, *Fullerene Sci. Technol.*, 3, (1995), 243; c) S. Eguchi, *Fullerene Sci. Technol.*, 5, (1997), 977.

de cicloadición al [60]fullereno¹⁸⁰ obteniendo, en la mayoría de los casos, una mejora en los rendimientos y una reducción en los tiempos de reacción.

La simetría que presenta el C₆₀ hace que sólo exista un tipo de enlace [6,6], por lo que únicamente se obtiene un compuesto cuando se llevan a cabo reacciones de cicloadición. Sin embargo, el C₇₀ presenta 4 tipos de enlaces [6,6] como se indica en la Figura 108, tres de ellos tienen carácter de doble enlace, mientras que el cuarto (enlace [21-22]) tiene carácter de enlace sencillo, por lo que en las reacciones de cicloadición se pueden obtener hasta tres isómeros.

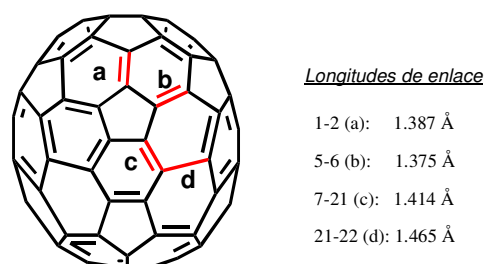


Figura 108. Longitudes de los enlaces [6,6] del C₇₀

Sin embargo, la reactividad de estos enlaces no es la misma, se sabe⁸⁶ que los enlaces [1-2] y [5-6]¹⁸¹ son los más reactivos en este orden, mientras que el enlace [21-22] no reacciona, ya que como se ha comentado, presenta carácter de enlace sencillo.

En este contexto, y en conexión con la aplicación de las microondas a la química de fullereno, decidimos evaluar el potencial de la irradiación microondas para estudiar la posibilidad de modificar la regioselectividad en la formación de cicloaductos del [70]fullereno.

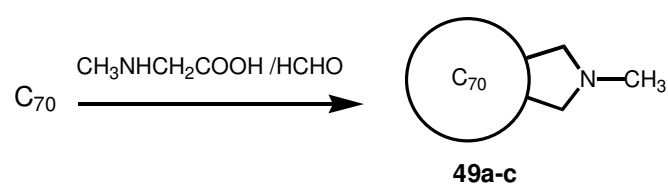
¹⁸⁰ a) B. Illescas, N. Martín, C. Seoane, P. De la Cruz, F. Langa, F. Wudl, *Tetrahedron Lett.*, 36, (1995), 8307; b) U.M. Fernández-Paniagua, B. Illescas, N. Martín, C. Seoane, P. de la Cruz, A. de la Hoz, F. Langa, *J. Org. Chem.*, 62, (1997), 3705; c) P. de la Cruz, A. de la Hoz, F. Langa, B. Illescas, N. Martín, *Tetrahedron*, 53, (1997), 2599.

¹⁸¹ Numeración de acuerdo con: E.W. Godly, R. Taylor, *Pure Appl. Chem.*, 69, (1997), 1441.

Aunque son escasos los cálculos teóricos realizados para cicloadiciones al [70]fullereno,^{90,95b} se han realizado recientemente, como ya se ha comentado en los antecedentes de esta memoria, cálculos *ab initio* para la reacción de cicloadición Diels-Alder de butadieno a C₇₀.⁹⁷ Estos cálculos nos muestran que el ataque al enlace [1-2] es preferido desde un punto de vista termodinámico mientras que el ataque al enlace [5-6] parece ser favorecido cinéticamente. Adiciones a otros enlaces son termodinámicamente desfavorables por, al menos, 6 Kcal/mol.

4.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se tomó como modelo la cicloadición de iluros de azometino a [70]fullereno, descrita en la literatura en condiciones clásicas y comentada en los antecedentes (Esquema 57).⁹⁸



Puesto que el C₇₀ es un compuesto apolar ($\mu = 10^{-3}$ D), no es de esperar que absorba microondas, por tanto, la energía microondas debe ser absorbida fundamentalmente por el resto de los reactivos o el disolvente. Con objeto de determinar la influencia del disolvente, la reacción fue estudiada en tolueno ($\mu = 0.36$ D), clorobenceno ($\mu = 1.69$ D) y *o*-diclorobenceno (ODCB) ($\mu = 2.50$ D).¹⁸²

¹⁸² *Handbook of Chemistry and Physics*, 78th ed.; CRC Press: Boca Raton, 1997-98.

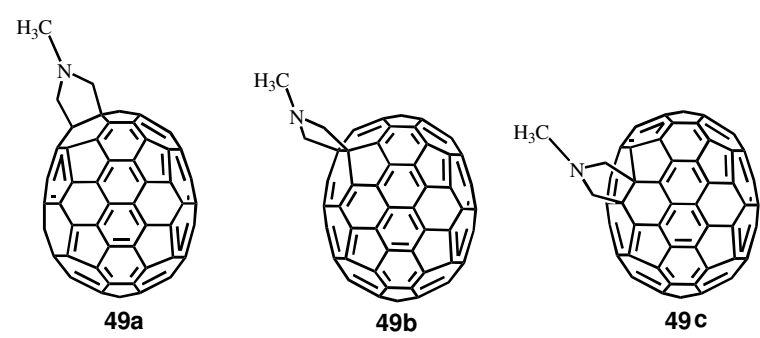


Figura 109. Cicloaductos 49a-c.

En todos los casos, después de separar la mezcla de isómeros mediante cromatografía en columna, se evaluó la distribución isomérica en el crudo de reacción, por integración de las señales de los grupos metilo en el espectro de ¹H-RMN, ya que la señal correspondiente al grupo *N*-metilo es claramente diferenciable en los tres isómeros: $\delta = 2.52$ ppm para **49c** [1-2], $\delta = 2.61$ ppm para **49b** [5-6] y $\delta = 2.74$ ppm para **49a** [7-21] (Figura 109).

Entrada	Procedimiento	Condiciones	Rdto.	%49a	%49b	%49c
1	Calefacción clásica	Tolueno, 120 m	45%	46	41	13
2	Microondas	Tolueno, 120 W, 30 m	32%	48	44	8
3	Calefacción clásica	Clorobenceno, 120 m	35%	50	43	7
4	Microondas	Clorobenceno, 120 W, 30 m	21%	45	52	3
5	Calefacción clásica	ODCB, 120 m	32%	46	46	8
6	Microondas	ODCB, 120 W, 30 m	39%	50	50	0
7	Microondas	ODCB, 180 W, 10 m	21%	43	57	0
8	Microondas	ODCB, 180 W, 30 m	37%	45	55	0
9	Microondas	ODCB, 300 W, 15 m	37%	47	53	0

Tabla 30

En la Tabla 30 se recogen los resultados obtenidos con los diferentes disolventes utilizados. Con el fin de evaluar el “*efecto microondas*” se reprodujeron las condiciones de reacción aplicadas bajo microondas pero utilizando calefacción clásica (entradas 1, 3 y 5). En todos los casos se trabajó a tiempos cortos de reacción con objeto de evitar la formación de bisaductos que podrían modificar la proporción de monoadductos formados si reaccionaran a diferentes velocidades.

Según los resultados presentados en la Tabla 30, se puede ver que existe una fuerte influencia de la polaridad del disolvente y de la técnica de calefacción utilizada.

El análisis de los resultados experimentales obtenidos se ha dividido en dos bloques: disolventes polares y disolventes no polares.

Disolvente no polar : La utilización de tolueno no da lugar a significativas diferencias en la distribución isomérica entre la calefacción clásica y la irradiación microondas (entradas 1 y 2), en ambos casos se obtienen tres isómeros siendo los isómeros **49a** y **49b** los predominantes. Esto puede deberse a que el tolueno es un disolvente no polar, que no absorbe las microondas eficazmente, y por tanto, la velocidad de calefacción bajo irradiación microondas es similar a la producida bajo calefacción clásica. Consecuentemente no se encuentran diferencias significativas en la selectividad.

Disolvente polar : Con un disolvente polar como el ODCB, el cual absorbe las microondas eficazmente, se observaron cambios significativos y la proporción del producto obtenido depende de la técnica de calefacción utilizada (Tabla 30 y Figura 110). Bajo calefacción clásica la proporción obtenida para **49a:49b** cambia a 1:1 (entrada 5). Este efecto puede ser atribuido a un aumento en la temperatura de reacción, definida por el punto de ebullición del disolvente, o al cambio en la polaridad del disolvente al pasar de tolueno a ODCB.

Bajo irradiación microondas se observan efectos adicionales: el isómero **49c** no se observa en ningún caso a pesar de las diferentes potencias de irradiación, y la proporción **49a:49b** se puede modificar mediante el cambio de potencia de irradiación, siendo el isómero **49b** el predominante cuando se aplican altas potencias de irradiación (entradas 6 y 9).

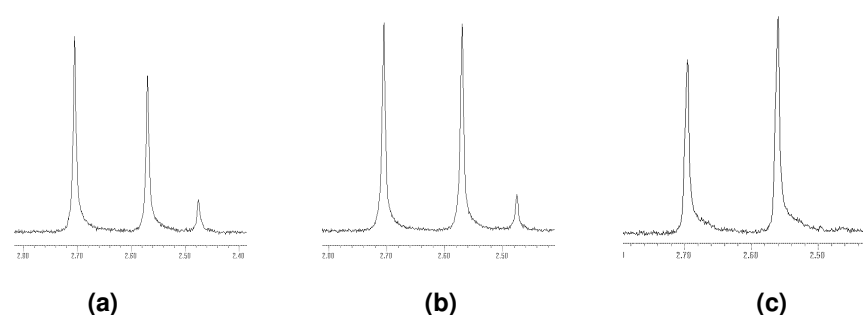


Figura 110. Región de los grupos metilo en el espectro de ¹H-RMN: (a) calefacción clásica en tolueno (entrada 1), (b) calefacción clásica en ODCB (entrada 5) y (c) irradiación microondas en ODCB a 180 W, 30 min (entrada 8).

Este comportamiento podría ser atribuido a :

- La presencia de “puntos calientes”; ya que la temperatura macroscópica bajo irradiación microondas no es representativa de la temperatura puntual de reacción. En este contexto, Mingos describió que los disolventes polares pueden ser calentados de 18 a 26 K por encima de su punto de ebullición.¹⁸³
- La velocidad de calefacción inducida por microondas, no puede conseguirse mediante calefacción clásica.
- Debido a una interacción selectiva del campo electromagnético con el estado de transición (ET).

Disolvente de polaridad intermedia: Con un disolvente de polaridad intermedia, como el clorobenceno, la influencia del disolvente se confirma y se observa una situación intermedia entre los disolventes polares y no polares. Bajo calefacción clásica la proporción de **49c** se reduce pero la proporción de los isómeros **49a:49b** se mantiene en relación al tolueno (entradas 1 y 3). Bajo irradiación microondas **49c** se detecta todavía en una menor proporción (entrada 4) mientras que el isómero **49b** vuelve a ser el isómero en mayor proporción, como en el caso del ODCB.

¹⁸³ X. Zhang, D.O. Hayward, D.M.P. Mingos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1999), 975.

Con objeto de explicar el origen del comportamiento regioselectivo observado en la reacción estudiada, se ha realizado un estudio computacional en los modos de cicloadición entre iluros de *N*-metilazometino y C₇₀ para dar lugar a la obtención de las pirrolidinas **49a-c**.¹⁸⁴

Teniendo en cuenta el gran tamaño del sistema, se ha utilizado el método semiempírico PM3,¹⁸⁵ ya que su utilidad se ha demostrado en el estudio de otras cicloadiciones [3+2].¹⁸⁶ Además se ha comprobado la precisión de PM3 por comparación con otras cicloadiciones 1,3-dipolares estudiadas utilizando metodologías más complejas como son cálculos MP2 y B3LYP.¹⁸⁷

En principio, son concebibles dos mecanismos para las cicloadiciones 1,3-dipolares: el mecanismo concertado y el mecanismo por etapas.¹⁸⁸

El mecanismo concertado tiene lugar de una manera suprafacial para ambos reactivos, de acuerdo con el mecanismo térmicamente permitido [$\pi 2s + \pi 4s$] (Esquema 58, camino a).¹⁸⁹

El *mecanismo por etapas* consiste en una adición nucleófila de segundo orden del 1,3-dipolo sobre la olefina para dar lugar a la formación de un intermedio zwitteriónico, cuyo anillo cerrado [5-endo-trig] permite la obtención del correspondiente cicloaducto de cinco miembros (Esquema 58, *camino b*).¹⁸⁶

¹⁸⁴ Estudio llevado a cabo por el grupo del Dr. F. Cossio en la Universidad del País Vasco.

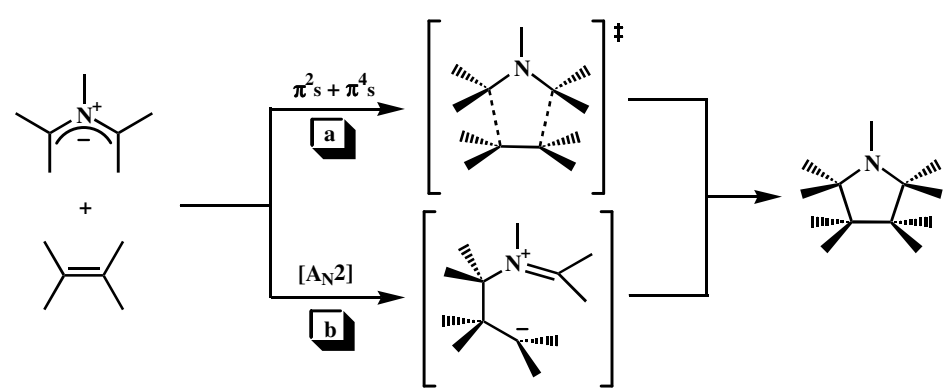
¹⁸⁵ J.J.P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, 10, (1989), 209.

¹⁸⁶ M. Ayerbe, A. Arrieta, F.P. Cossio, A. Linden, *J. Org. Chem.*, 63, (1998), 1795.

¹⁸⁷ a) I. Morao, B. Lecea, F.P. Cossio, *J. Org. Chem.*, 62, (1997), 7033; b) I. Morao, F.P. Cossio, *J. Org. Chem.*, 64, (1999), 1868; c) F.P. Cossio, I. Morao, H. Jiao, P. V. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, (1999).

¹⁸⁸ K.N. Houk, J. González, Y. Li, *Acc. Chem. Res.*, 28, (1995), 81.

¹⁸⁹ a) R. Huisgen, *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Ed. A. Padwa, Wiley: New York, 1984, Vol. 1, pp 1-176; b) R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2, (1963), 633; c) R. Huisgen, *J. Org. Chem.*, 33, (1968), 2291.



Esquema 58

Estudios previos^{187c,190} en sistemas simples han mostrado que en general, el mecanismo preferido para los iluros de azometino no-metalados es el concertado.

Con la intención de calibrar la precisión de PM3 para el sistema objeto de nuestro estudio, se ha realizado un estudio computacional previo en el modelo de reacción $2+3 \rightarrow 4$ (Figura 111) en ambos niveles HF/PM3 y HF/6-31G*. Además, las energías relativas se calcularon en el nivel B3LYP/6-31+G*//HF/6-31G*+ Δ ZPVE. La información geométrica principal de los puntos estacionarios, así como las energías de activación y de reacción, se encuentran representadas en la Figura 111 y Tabla 31, respectivamente.

Niveles teóricos	ΔE_a	ΔE_r
HF/PM3	25.42	-32.24
HF/6-31G*+ Δ ZPVE	30.16	-24.70
B3LYP/6-31+G*//HF/6-31G*+ Δ ZPVE	21.70	-3.25

Tabla 31. Energías de activación (ΔE_a Kcal/mol) y energías de reacción (ΔE_r Kcal/mol) para el modelo de reacción $2+3 \rightarrow 4$.

¹⁹⁰ a) A. Komornicki, J.D. Goddard, H.F. III Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, (1980), 1763;
b) J.J. McDouall, M.A. Robb, U. Niazi, F. Bernardi, H.B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, (1987), 4642.

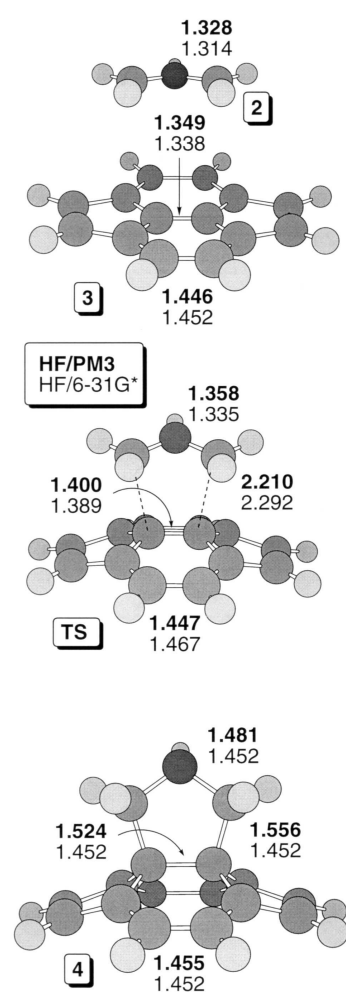


Figura 111. Representaciones de las principales características geométricas de los puntos estacionarios completamente optimizados correspondientes al modelo de reacción $2+3 \rightarrow 4$. Las distancias se dan en Å. En estas y otras figuras, los diferentes elementos se representan mediante sombreado, y la intensidad del sombreado varía en este orden: H, C, N.

De los resultados obtenidos, se puede concluir que, para el modelo de reacción el mecanismo preferido no es el concertado, ya que a este mecanismo le correspondería una estructura de transición con simetría C_s . Además se comprueba que existe una razonable

concordancia entre las energías de activación entre el método PM3 y el B3LYP, aunque el método semiempírico sobrestima, probablemente, la energía de reacción.

Por otro lado, en el estudio de la cicloadición entre iluro de *N*-metilazometino y C_{70} , los puntos estacionarios encontrados en la hipersuperficie de energía, al igual que sus propiedades energéticas, se describen en la Figura 112-Figura 115 y en las Tabla 32 y Tabla 33, respectivamente.

Se estudiaron tres posibles estructuras de transición: la primera, **ETa**, corresponde a la reacción sobre el enlace [1-2]. La segunda, **ETb**, está asociada con la cicloadición sobre el enlace [5-6], y finalmente en la tercera estructura, **ETc**, el enlace [7-21] del C_{70} , que es el que actúa como dipolarófilo.

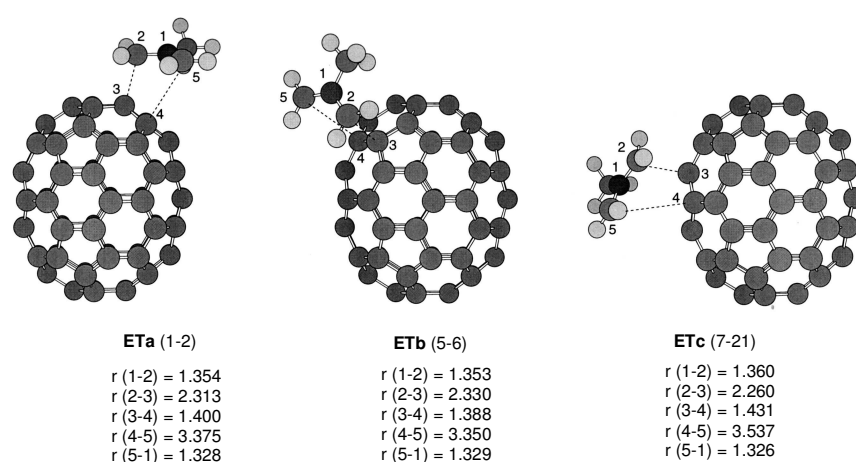


Figura 112. Representaciones de las características geométricas principales de los estados de transición **ETa-c** completamente optimizados al nivel RHF/PM. Ver Figura 111 para datos adicionales.

Los cálculos predicen que la reacción debe tener lugar por etapas, donde la primera etapa consistía en un ataque nucleófilo del iluro de azometino con un enlace covalente no apreciable, entre los átomos C4 y C5 (Figura 112). De esta manera, la distancia de enlace entre C2 y C3, es del rango de 2.206-2.330 Å, mientras que la distancia de enlace entre C4-C5 es mucho más larga (3.350-3.537 Å) (Figura 112). Este resultado contrasta con el descrito por Duran y col.⁹⁷ para la cicloadición [4+2] entre el C_{70} y

butadieno, donde los cálculos indican que la interacción entre ambas moléculas tiene lugar mediante el mecanismo concertado.

Se localizaron, también, tres intermedios zwitteriónicos **INTa-c**, cuyas características geométricas más importantes se describen en la Figura 113. La entalpía de los intermedios **INTa-b** es de 21.5 Kcal/mol, sin embargo el intermedio **INTc** es significativamente menos estable, ya que su entalpía es sólo de 7.4 Kcal/mol.

En estos intermedios, el enlace C₂-C₃ ya está formado, con las correspondientes distancias de enlace comprendidas en el rango 1.55-1.56 Å (ver Figura 113).

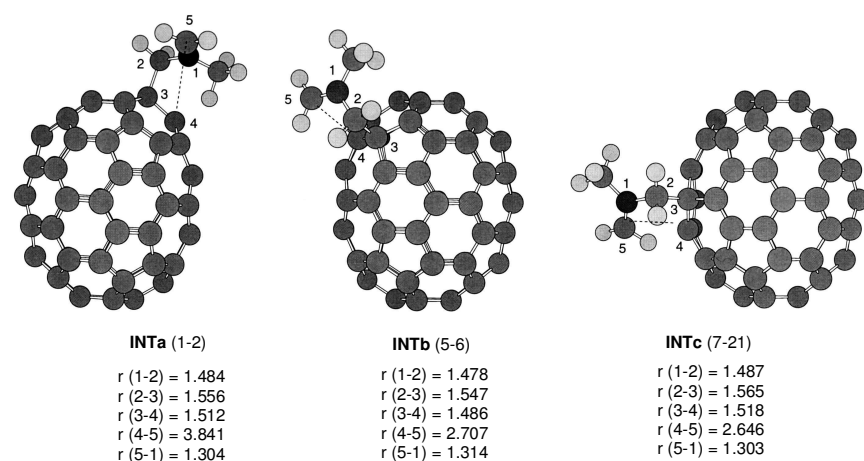


Figura 113. Representaciones de las características geométricas principales de los puntos estacionarios **INTa-c** completamente optimizados al nivel RHF/PM-. Ver Figura 111 para datos adicionales.

Los análisis indican que estos intermedios conducen directamente a los productos sin una barrera de activación. Todos los intentos de localizar estructuras de transición con un gradiente por debajo de 0.1 Kcal/Å fueron infructuosos. De igual modo, las coordenadas de reacción calculadas muestran que no hay barrera en el paso de intermedios a productos.

Las energías de estos cicloaductos, así como su principales características geométricas se describen en la Tabla 32 y en la Figura 114. De acuerdo con los resultados obtenidos para el modelo de reacción, parece muy probable que las entalpías de reacción estén sobreestimadas en el nivel RHF/PM3.

Regisómero	ETa-c		INTa-c		49a-c	
	ΔH_f	$\Delta H^\#$	ΔH_f	ΔH_{int}	ΔH_f	ΔH_{rxn}
a (1-2)	925.74	3.44	904.34	-17.96	851.19	- 71.13
b (5-6)	925.72	3.42	904.24	-18.06	849.01	- 73.31
c (7-21)	926.91	4.61	919.53	-2.77	867.76	- 60.56

^aCalculado como $\Delta H^\# = \Delta H_f(ET) - [\Delta H_f(C_{70}) + \Delta H_f(CH_2N(CH_3)CH_2)]$.
^bCalculado como $\Delta H_{int} = \Delta H_f(INT) - [\Delta H_f(C_{70}) + \Delta H_f(CH_2N(CH_3)CH_2)]$.
^cCalculado como $\Delta H_{rxn} = \Delta H_f(49) - [\Delta H_f(C_{70}) + \Delta H_f(CH_2N(CH_3)CH_2)]$.

Tabla 32. HF/PM3 Calores de formación (ΔH_f Kcal/mol) y entalpías relativas ($\Delta H^\#$, ^a ΔH_{int} , ^b ΔH_{rxn} , ^c Kcal/mol) para los puntos estacionarios encontrados en la reacción entre iluro de azometino y C₇₀.

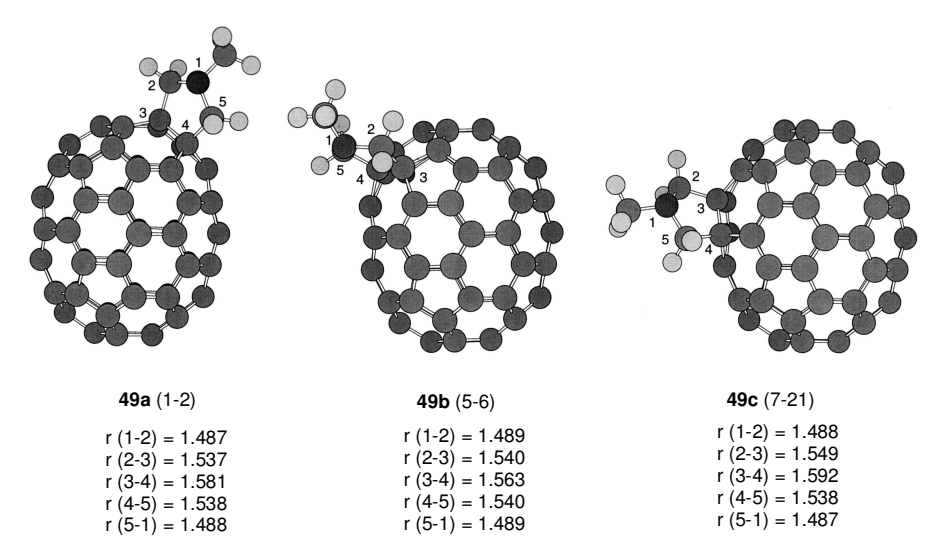


Figura 114. Representación de las características geométricas principales completamente optimizadas de los cicloaductos **49a-c** al nivel RHF/PM3.

Las barreras de activación calculadas para la reacción entre el iluro de azometino y C₇₀ son significativamente más pequeñas que las calculadas para el modelo de reacción y que aquellos que fueron descritos por Duran y col.⁹⁷ para la cicloadición entre el butadieno y C₇₀ (Tabla 32). Dada la pérdida de polaridad en el paso de reactivos a productos, es de esperar que estos valores sean más largos

en solución, de acuerdo con los datos experimentales¹⁹¹ y computacionales^{187c} descritos para cicloadiciones 1,3-dipolares.

El análisis de las entalpías de distorsión (ΔH_{dis}) para los estados de transición ETa-c (Tabla 32), revela que los valores ΔH_{dis} son similares para el C₇₀ y el fragmento de azometino. Así, la mayoría de las pequeñas barreras de activación resultan de la distorsión de los reactivos en la correspondiente estructura de transición. Sin embargo, el valor total de la entalpía ΔH_{dis} para el estado de transición ETc es de 2.6 Kcal/mol mayor que aquellos encontrados para los estados de transición ETa,b. Esto sugiere que el regiocontrol de la reacción está asociado a la mayor distorsión de las posiciones ecuatoriales en el paso del C₇₀ al estado de transición ETc, así como a la distorsión electrónica del fragmento de azometino.

<i>ET</i>	Σ_q	μ	η	α'_{av}	ΔG^0			ΔH_{dis}	
					384 K	405 K	454 K	C ₇₀	CH ₂ N(CH ₃)CH ₂
ET_a	-0.14	4.880	2.492	91.51	855.70	850.95	838.00	0.95	1.47
ET_b	-0.14	4.812	2.505	91.21	855.69	850.94	839.00	0.94	1.03
ET_c	-0.18	5.298	2.488	92.76	858.41	853.75	842.00	1.61	2.29

^a Carga total del fragmento de C₇₀. ^b Calculado de acuerdo con la ecuación 6.

^c Calculado de acuerdo con la ecuación 7.

Tabla 33. Cargas del fragmento de fullereno^a (Σ_q , e), momentos dipolares (μ , D), dureza^b (η , eV), volúmenes promedio de polarizabilidad (α'_{av} , Å³), energías libres (ΔG^0 , Kcal/mol), y entalpías de distorsión (ΔH_{dis} , Kcal/mol) de las estructuras de transición ETa-c.

De este modo, mientras que los calores de formación de los estados de transición **ETa** y **ETb** son muy similares (Tabla 33), el calor de formación del estado de transición **ETc** es 1.19 Kcal/mol mayor.

Si se calculan las correspondientes energías libres a las temperaturas de ebullición del tolueno, clorobenceno y ODCB (348 K, 405 K y 454 K respectivamente) vemos que el estado de transición **ETc** se encuentra 2.7-3.0 Kcal/mol por debajo de los estados de

¹⁹¹ a) A. Eckell, M.V. George, R. Huisgen, A.S. Kende, *Chem. Ber.*, 110, (1977), 578; b) J. Geittner, R. Huisgen, H.V. *Heterocycles*, 11, (1978), 109.

transición **ETa** y **ETb** (Tabla 33). Esta diferencia de energía, a 348 K, bajo condiciones de control cinético, corresponde a una proporción de 48.96:49.69:1.35 para **46a:46b:46c**, respectivamente. Esta distribución regiomérica está razonablemente de acuerdo con lo que se observa experimentalmente. Si se considera que el momento dipolar calculado par el estado de transición **ETc** es de 0.5 D mayor que los valores que corresponden a los estados de transición **ETa** y **ETb**, es de esperar que la proporción relativa de **ETc** en solución de tolueno sea mayor que la calculada en fase gas.

Pero, ¿por qué los estados de transición **ETa** y **ETb** son asíncronos?. A partir de los puntos estacionarios de los orbitales moleculares frontera, la forma de los orbitales moleculares del C_{70} muestran una topología desfavorable para un mecanismo [$\pi 2_s + \pi 4_s$], con la excepción del estado de transición **ETb**. Por ejemplo, en el HOMO de la subunidad a-b del C_{70} tiene lugar una dislocación de fase que hace que la interacción con el LUMO del iluro de *N*-metilazometino sea difícil. Además, no hay coeficientes LUMO para la subunidad a-b del C_{70} . De este modo, el HOMO del iluro de *N*-metilazometino debe interaccionar con el LUMO + 1 y el LUMO + 2 del C_{70} . En el caso del estado de transición **ETb**, la simetría local de los átomos b del C_{70} es la adecuada, tanto en el HOMO como en el LUMO, aunque los átomos implicados no presentan los coeficientes mayores.

Finalmente indicar que en todos los orbitales moleculares descritos en la Figura 115 se puede observar que existe un plano nodal que contiene los átomos de carbono ecuatoriales de la molécula de fullereno y como consecuencia, no se puede esperar una interacción de estos átomos ecuatoriales con los átomos de carbono del 1,3-dipolo. Por tanto, el estado de transición **ETc** debe ser la estructura de transición de mayor energía, así como las más asíncrona.

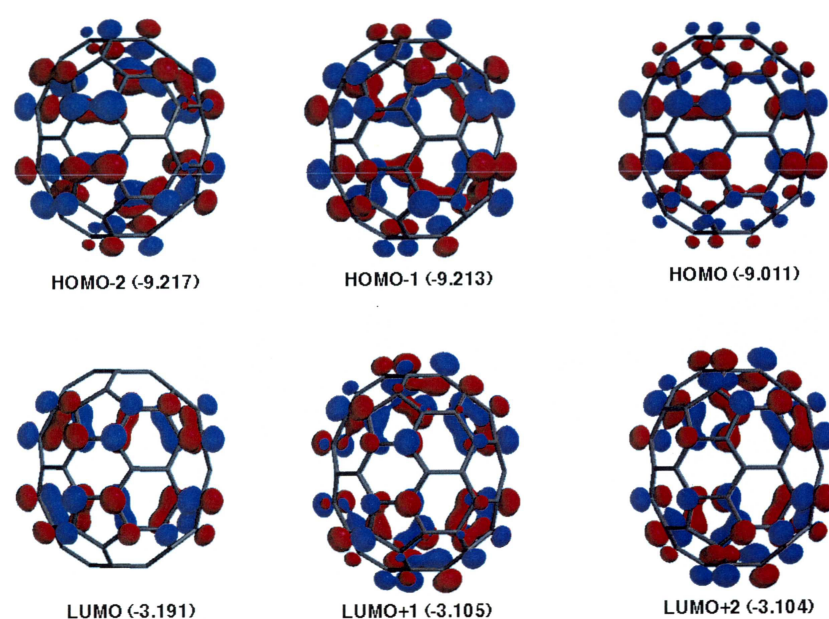


Figura 115. Dibujo de los orbitales moleculares del C_{70} , calculados en el nivel *RHF/PM3*. Los números entre paréntesis son las energías de los orbitales y se han dado en eV.

Todo lo explicado hasta ahora justificaría el hecho de que el isómero **49c** se forme en menor proporción, y por tanto la siguiente cuestión sería por qué el estado de transición **ETc** es más desfavorable bajo irradiación microondas. Para responder a esta pregunta, se deben tener en cuenta la polaridad y la polarizabilidad de las estructuras de transición implicadas.

Las figuras de la superficie de densidad electrónica del potencial electrostático de los estados de transición **ETa-b**, se muestran en la Figura 116.

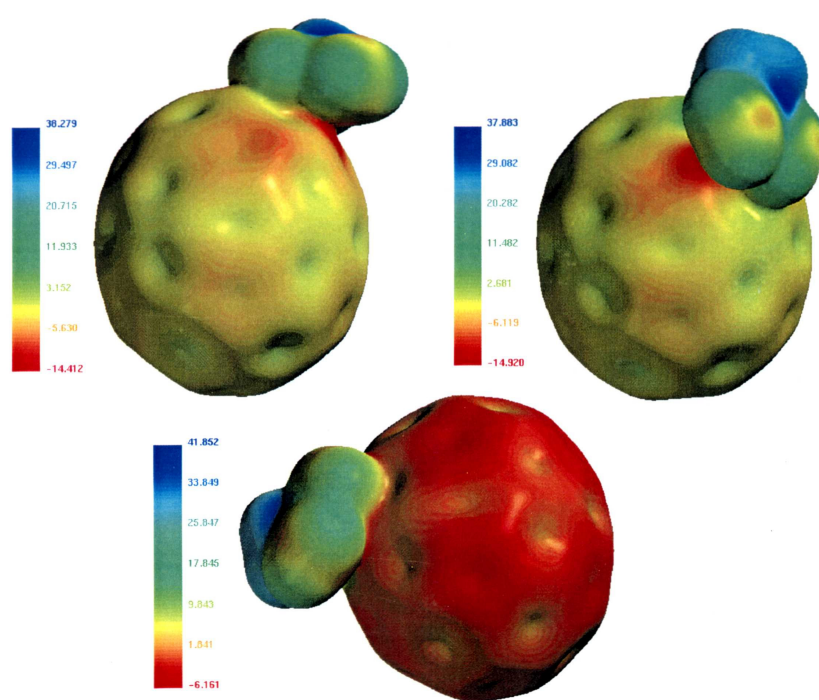


Figura 116. Mapa de los potenciales electrostáticos junto con las densidades electrónicas para las estructuras de transición **ETa-c**. Los colores rojo y azul denotan las cargas negativas y positivas respectivamente. Todos los valores se han calculados al nivel RHF/PM3 y se dan en Kcal /mol.

De estos datos se deduce claramente, que la densidad electrónica en los estados de transición **ETa** y **ETb** (0.14 e) está localizada en el átomo de carbono adyacente al enlace carbono-carbono que se está formando. Mientras que en el estado de transición **ETc**, la densidad de carga (0.15 e, Tabla 33) se encuentra deslocalizada en la unidad de C₇₀, mostrando por tanto una distribución de carga más homogénea que en los casos **ETa** y **ETb**.

Por otro lado, los valores de dureza (η) de los puntos estacionarios calculados de acuerdo con la Ecuación 6, nos muestran que **ETc** presenta la menor dureza (Tabla 33), siendo ϵ_{HOMO} y ϵ_{LUMO} las energías de los orbitales HOMO y LUMO respectivamente.

$$\eta = \epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}} / 2$$

Ecuación 6

Además, los volúmenes de polarizabilidad isotrópica, α'_{av} , calculada de acuerdo con la Ecuación 7, donde α'_{av} es la polarizabilidad promedio (Ecuación 8), muestra que el estado de transición **ETc** es la estructura de transición más polarizable (Tabla 33). Por tanto, esta estructura de transición más tardía debería interaccionar menos eficientemente con el campo eléctrico oscilante de las microondas,^{114,118c} favoreciéndose, de este modo, la formación de los correspondientes cicloaductos bajo control cinético. Igualmente, debería estar favorecida la formación en el estado de transición **ETb** bajo irradiación microondas, ya que presenta la mayor dureza y la menor polarizabilidad, así se explicaría el cambio de regioselectividad con respecto a la calefacción clásica.

$$\alpha'_{av} = \alpha_{av} / 4\pi\epsilon_0$$

Ecuación 7

$$\alpha_{av} = 1/3 (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

Ecuación 8

Para obtener alguna información sobre las propiedades y estabilidad de los cicloaductos **49a-c**, se llevó a cabo una optimización geométrica completa. Algunos parámetros relevantes de los cicloaductos se muestran en la Tabla 34.

Compuesto	Ataque	E (Kcal/mol)	r (Å) ^a	HOMO (ev)	LUMO (ev)
49a	1-2	851.19	1.581	-8.74	-3.09
49b	5-6	849.01	1.563	-8.92	-3.03
49c	7-21	867.76	1.592	-8.87	-3.07
C ₇₀	--	--	--	-9.01	-3.19
9	--	--	1.582	-9.14	-2.79
C ₆₀	--	--	--	-9.48	-9.14

^ar = longitudes de enlace entre los átomos sp³ en la molécula de C₇₀.

Tabla 34. Calores de formación (Kcal/mol) y principales parámetros de los pirrolidino[70]fullerenos **49a-c**, calculados al nivel PM3.

Los datos teóricos predicen que **49b** es el isómero de menor energía, siendo más estable que **49a** y **49c** por 2.18 y 18.75 Kcal, respectivamente (Tabla 34). Estos resultados están de acuerdo con aquellos encontrados para otros aductos de C₇₀.⁹⁷ Por consiguiente la distancia de enlace entre átomos sp³ en la estructura de C₇₀ es más corta en **49b** (1.563 Å) que para **49a** (1.581 Å) y **49c** (1.592 Å). Es conocido que un aumento en la distancia de enlace entre dos átomos sp³ da lugar a una desestabilización,^{37b} y estos resultados están de acuerdo con aquellos determinados experimentalmente por cristalografía de rayos-X (1.584 Å para el aducto con el enlace [5-6] y 1.603 Å para el aducto con el enlace [1-2] para los aductos resultantes de la cicloadición Diels-Alder de *o*-quinodimetano a C₇₀.^{96e}

Por tanto podemos concluir que, aunque la aceleración en las velocidades de reacción, así como la modificación de la selectividad en reacciones inducidas mediante microondas han sido explicadas mediante la presencia de “*hot spots*” o puntos calientes, y por la supercalefacción de los disolventes, en este trabajo se describe que los argumentos puramente térmicos predicen una mayor formación de **49a** bajo irradiación microondas, lo cual es opuesto al resultado encontrado experimentalmente (ver Tabla 30 y Tabla 33). Los resultados encontrados permiten proponer la hipótesis de que *bajo irradiación microondas está favorecida la formación del producto que se obtiene a partir del estado de transición más duro*.

Finalmente puede observarse que los niveles LUMO en los cicloaductos *N*-metilpirrolidino[70]fullerenos **49a-c** son más bajos por 0.2-0.3 eV que aquellos en el cicloaducto *N*-metilpirrolidino[60]fullereno **9**, (Tabla 34). Este hecho sugiere que los pirrolidino[70]fullerenos deberían ser mejores sistemas aceptores que los pirrolidino[60]fullerenos.

Considerando la menor diferencia de energía HOMO-LUMO en **49a-c** (5.65-5.89 eV, ver Tabla 34) comparado con la del cicloaducto *N*-metilpirrolidino[60]fullereno **9** (6.35 eV), sería interesante preparar derivados pirrolidino[70]fullereno conteniendo un fragmento dador para estudiar procesos de transferencia de carga fotoinducida intramolecular.

4.3. CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes de este capítulo son las siguientes:

1. Se ha mostrado, por primera vez, que la regioselectividad de la cicloadición de iluros de azometino a C_{70} puede ser modificada utilizando la irradiación microondas como fuente de energía y mediante el cambio apropiado de la potencia y disolvente.
2. Estos resultados suponen el primer ejemplo donde el isómero [5-6] es el producto mayoritario en la química del C_{70} . Además constituye el primer ejemplo de inversión de la regioselectividad en reacciones de cicloadición como consecuencia del uso de irradiación microondas frente a la calefacción clásica, y se muestra que la irradiación microondas puede ser utilizada eficientemente para modificar la reactividad y la selectividad de una reacción dada.
3. Los resultados computacionales sugieren que este fenómeno puede ser explicado considerando que, bajo condiciones de control cinético, la irradiación microondas favorece la formación del producto correspondiente a la estructura de transición más dura y menos polarizable.
4. A partir de estos resultados, se propone que el modelo descrito en este trabajo puede ser extendido a otras reacciones competitivas que envuelvan estados polares de transición que presentan diferentes polarizabilidades; por tanto, el cálculo de la dureza de los estados de transición debe permitir la predicción de posibles modificaciones de la regioselectividad mediante irradiación microondas frente a la calefacción clásica.

PARTE EXPERIMENTAL

1. CONDICIONES DE TRABAJO

Todas las reacciones se llevaron a cabo en atmósfera de Argon.

El C₆₀ fue suministrado por MER Corporation (Tucson, AZ, USA), y el resto de productos comerciales fueron suministrados por ACROSS o ALDRICH.

Los cicloaductos han sido separados por cromatografía en columna utilizando gel de sílice Merck de 230-400 mesh. Las cromatografías en capa fina se realizaron en cromatoplasacas de gel de sílice Merck 60-F₂₅₄ de 0.2 cm de espesor.

Las irradiaciones microondas se efectuaron en un horno microondas Maxidigest MX-350 de Prolabo equipado con un detector infrarrojo de temperatura. La potencia de irradiación y la temperatura fueron controladas con el programa MPX-2 de PACAM.

Los espectros de ¹H-RMN y ¹³C-RMN fueron registrados en un espectrómetro Varian Mercury 200, utilizando TMS como referencia interna.

Los espectros de IR-FT han sido registrados en un espectrómetro Nicolet Impact 410, en pastillas de KBr.

Los espectros de UV-vis fueron registrados en un espectrómetro Shimatzu.

Los espectros de fluorescencia han sido registrados en un espectrómetro JASCO FP-750 .

Los espectros de FAB masas se obtuvieron en un VG AutoSpec, utilizando *m*-nitrobenzil alcohol como matriz y los espectros de masas MALDI-TOF se obtuvieron en un espectrofotómetro Bruker Reflex III.

Los experimentos de Láser Flash Fotólisis se llevaron a cabo con un aparato LKS50 "Applied Photophysics". Para la excitación se utilizó el segundo armónico a 532

nm de un láser (Nd:YAG, Spectron Laser Systems, UK; con una anchura de pulso de 9 ns, 35.1 mJ/pulso).

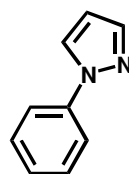
Las medidas voltamperométricas para la familia de pirazolinoderivados (**106-111**, **124** y **125**) se llevaron a cabo empleando un potenciogalvanstato Versastat PAR EG & G utilizando un electrodo de carbono (Metrohm EA 876-20) y una punta de platino como electrodo auxiliar. Una disolución saturada de calomelano que se separó de la solución por una disolución de perclorato de tetrabutilamonio en tolueno/acetonitrilo (4:1), fue utilizada como electrolito soportado.

Las medidas voltamperométricas para el resto de los sistemas preparados, se llevaron a cabo empleando un potenciogalvanstato BAS 100, utilizando como referencia del electrodo BAS MF-2062, Ag/0.01 M AgNO₃, 0.1 M TBAP en ACN. Como electrodo auxiliar se empleó una punta de Pt y como electrodo de trabajo un electrodo de disco de carbono convencional, Metrohm 6.0805.010 (3 mm o.d.). También se utilizó una célula electroquímica de 10 mL de BAS, Model VC-2. El potencial de referencia fue desplazado 290 mV, a potenciales más negativos comparando con la escala Ag/AgCl. Los valores $E_{1/2}$ han sido tomados como el promedio de los picos de potenciales anódicos y catódicos. Velocidad de medida : 100 mV/s.

2. SÍNTESIS DE ALDEHIDOS DE PARTIDA

1-Fenil-pirazol¹⁴⁷

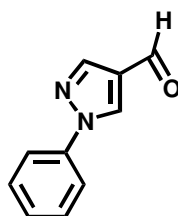
A una disolución de hidrocloreto de fenilhidrazina (0.1 mol) en etanol (9 mL) y agua (3 mL), se le añade 1, 1, 3, 3 tetrametoxipropano (0.1 mol). La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 2 horas. Transcurrido este tiempo se añade Na_2CO_3 (0.1 mol) y 10 mL de agua. El cloruro sódico formado se separa mediante filtración y se lava con éter. Las aguas madres se extraen con el éter de los lavados y con cloroformo (2 x 25 mL). Se mezclan las fases orgánicas y se secan sobre sulfato magnésico anhidro. Se elimina el disolvente a presión reducida y el aceite resultante se destila a presión reducida en un horno de bolas. A la temperatura de 60 °C y presión 0.3 mm Hg se obtienen 12.16 g de un aceite que se identifica, mediante los métodos espectroscópicos habituales.



Rdto. 84 %; p.e: 60 °C (0.3 mm Hg); ^1H -RMN (CDCl_3) δ 7.89 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 7.72 (d, J = 2.6 Hz, 1H) 7.67 (dd, J = 2.4 Hz, J = 8.2 Hz, 2H), 7.43 (dd, J = 7.4 Hz, J = 8.2 Hz, 2H), 7.25 (dd, J = 7.4 Hz, J = 2.4 Hz, 1H), 6.43 (t, J = 2.6 Hz, 1H).

1-Fenil-4-formilpirazol (82)¹⁴⁷

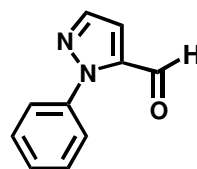
A una mezcla de 1-fenil-pirazol (0.037 mol) y dimetilformamida (0.037 mol) agitada a 95-100 °C, se le añade POCl_3 (0.037 mol) durante un periodo de 1.5 horas. La reacción se mantiene a reflujo durante 2.5 horas y, pasado ese tiempo, se enfría en un baño de hielo, añadiendo seguidamente a la disolución agua hasta el doble de su volumen inicial. A continuación se añade una disolución de hidróxido sódico 5 M hasta pH=4. Después se agita la mezcla de reacción durante 2 horas más y los sólidos precipitados se separan mediante filtración. El filtrado obtenido se basifica con exceso de hidróxido sódico 5 M y se extrae con cloroformo (3 x 25 mL). Se separa la fase orgánica y se seca sobre sulfato magnésico anhidro, se elimina el disolvente a presión reducida y el aceite resultante se destila en un horno de bolas a presión reducida, obteniendo 1.8 g 1-fenil-pirazol (60 °C, 0.3 mm Hg) y 3.2 g de 1-fenil-4-formil-pirazol (200 °C, 0.2 mm Hg), que solidifica a temperatura ambiente.



Rdto. 50 % (76% basado en 1-fenil-pirazol recuperado); p.f: 77-78° C ;¹H-RMN (CDCl₃) δ/ppm 9.94 (s, 1H), 8.41 (s, 1H), 8.14 (s, 1H), 7.70 (m, 2H), 7.37 (m, 3H).

1-Fenil-5-formilpirazol (83)¹²⁶

A una disolución de 1-fenil-pirazol (0.1 mol) en THF anhidro (50 ml), bajo atmósfera de argon, se le añade una disolución de butil litio en hexano (62.5 ml, 1.6 M). La suspensión se agita durante 2 horas a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se adiciona *N,N*-dimetilformamida (0.1 mol) y se agita durante una hora más. A continuación la mezcla se vierte sobre 100 ml de HCl 1M y seguidamente se separa la fase orgánica. La fase acuosa obtenida se basifica con una disolución de hidróxido sódico 1 M hasta pH=8 y se extrae con acetato de etilo. Se combinan las fases orgánicas y se secan sobre sulfato magnésico anhidro. Se elimina el disolvente a presión reducida y el aceite obtenido se destila utilizando una columna Vigreux, para obtener 1-fenil-pirazol sin reaccionar (4 g) y 1-fenil-5-formil-pirazol (9 g).



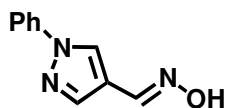
Rdto. 52 % (72% basado en 1-fenil-pirazol recuperado); ¹H-RMN (CDCl₃) δ/ppm 9.86 (s, 1H), 7.72 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.47 (m, 5H), 7.07 (d, *J* = 2.0 Hz, 1 H).

3. PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LA SÍNTESIS DE OXIMAS

La síntesis se llevó a cabo, a partir de los aldehídos correspondientes, de acuerdo con el método general descrito en la literatura:¹⁴⁶ Una disolución de aldehído (3 mmol) e hidrocloreuro de hidroxilamina (3 mmol), en una mezcla de etanol (7.5 mL) y piridina (0.75 mL), se calienta a reflujo durante 60 minutos. La mezcla de reacción se deja enfriar a temperatura ambiente y se elimina el disolvente a presión reducida. Se añaden 5 mL de agua destilada al residuo sólido obtenido y se enfría en un baño de hielo, agitando hasta obtener un precipitado. Éste se filtra, se lava con agua y se recristaliza de etanol, para obtener la correspondiente aldoxima.

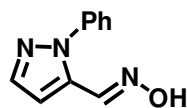
Oxima del 4-formil(*N*-fenil)pirazol (84):

De acuerdo con el procedimiento general: Rdto. 60 %; p.f. 173-174 °C; ¹H-RMN (CDCl₃) δ /ppm 8.63 (s, 1H), 8.01 (s, 1H) , 7.74 (m, 2H), 7.48 (m, 3H), 7.35 (m, 1H); ¹³C-RMN (CDCl₃) δ/ppm 141.3, 138.1, 136.3, 128.5, 128.3, 125.7, 117.7, 114.0; IR-FT (KBr) v/cm⁻¹ 3217,1653, 1601, 1542, 1505, 1392.



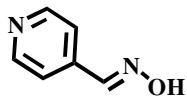
Oxima del 5-formil(N-fenil)pirazol (85):

De acuerdo con el procedimiento general: Rdto. 57 %; p.f. 172-173 °C; ¹H-RMN (CDCl₃) δ/ppm 11.6 (s, 1H), 7.94 (s, 1H), 7.68 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.47 (m, 5H), 6.81 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H); ¹³C-RMN (CDCl₃) δ/ppm 139.2, 137.8, 137.3, 134.7, 128.3, 127.2, 124.1, 104.8; IR-FT v/cm⁻¹ 2985, 1753, 1622, 1592, 1500, 1483, 1385.



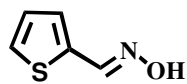
Oxima del 2-Piridilcarbaldehido (87):¹⁹²

De acuerdo con el procedimiento general: Rdto. 50%; p.f. 128-130 °C; ¹H-RMN (CDCl₃) δ/ppm 8.64 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H), 8.12 (s, 1H), 7.51 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H); ¹³C-RMN (CDCl₃) δ/ppm 150.0, 147.6, 140.9, 121.4.



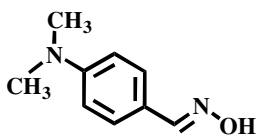
Oxima del 2-Tienilcarbaldehido (88):¹⁹³

De acuerdo con el procedimiento general: Rdto. 70%; p.f. 130-133 °C; ¹H-RMN (CDCl₃) δ/ppm 7.70 (s, 1H), 7.55 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H), 7.38 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 7.08 (dd, *J* = 3.9 Hz, *J* = 5.1 Hz, 1H); ¹³C-RMN (CDCl₃) δ/ppm 145.3, 141.5, 132.2, 132.0, 126.5.



Oxima del 4-N,N-dimetilaminobenzaldehido (89):¹⁹⁴

De acuerdo con el procedimiento general: Rdto. 44%; p.f 140-141 °C; ¹H-RMN (CDCl₃) δ/ppm 8.03 (s, 1H), 7.43 (d,



¹⁹² W. Ginsburg, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, (1957), 481.

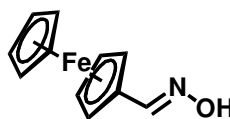
¹⁹³ R. Reynand, R. Delaby, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1955), 1614.

¹⁹⁴ F. Dalton, *J. Org. Chem.* 38, (1973), 4200.

$J = 8.9$ Hz, 2H), 6.67 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 2.98 (s, 6H); ^{13}C -RMN (CDCl_3) δ/ppm 151.0, 141.2, 128.5, 119.9, 112.1, 40.5.

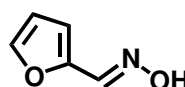
Oxima del Ferrocenocarbaldehido (90):¹⁹⁵

De acuerdo con el procedimiento general: Rdto. 27%; p.f. 130-132 °C; ^1H -RMN (CDCl_3) δ/ppm 7.38 (s, 1H), 4.51 (s, 2H), 4.35 (s, 2H), 4.21 (s, 5H); ^{13}C -RMN (CDCl_3) δ/ppm 150.2, 70.3, 69.6, 69.5, 67.8.



Oxima del 2-furaldehido (91):¹⁹⁶

De acuerdo con el procedimiento general: Rdto. 45%; p.f. 82-84 °C; ^1H -RMN (CDCl_3) δ/ppm 7.48 (s, 1H), 7.45 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.29 (d, $J = 3.4$ Hz, 1H), 6.52 (dd, $J = 1.8$ Hz, $J = 3.4$ Hz, 1H); ^{13}C -RMN (CDCl_3) δ/ppm 144.5, 143.6, 140.5, 118.4, 112.6.



4. PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LA SÍNTESIS DE HIDRAZONAS

Método A : Una solución de 1-fenil-4-formilpirazol (**82**)¹⁴⁷ o 1-fenil-5-formilpirazol (**83**)¹²⁶ (3 mmol) en 15 mL de etanol se adicionó a una solución de hidrocloreto de fenilhidrazina o *p*-metoxifenilhidrazina (3 mmol) y acetato sódico trihidratado (0.8 g) en 10 mL de agua. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 15 min. La mezcla se enfrió y el producto se filtró y purificó por recristalización de etanol.

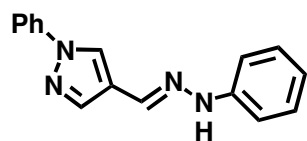
Método B : Una solución del correspondiente aldehído (3.3 mmol), 4-metoxifenilhidrazina o 4-nitrofenilhidrazina (3.3 mmol) y dos gotas ácido acético en 15 mL de etanol se calentó a reflujo durante 10 min. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente, se filtró y el sólido resultante se recristalizó de etanol.

1-Fenil-4-pirazolcarbaldehido fenilhidrazona (100):

¹⁹⁵ K. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, (1957), 3416.

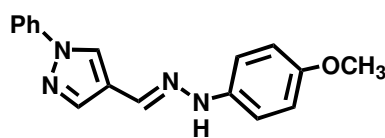
¹⁹⁶ G. Brady, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, (1960), 1927.

De acuerdo con el método general A : Rdto. 77%;
 p.f.: 170–171 °C; IR-FT (KBr) ν/cm^{-1} 3299, 1938, 1845, 1719, 1623, 1601, 1563, 1501, 1447; ^1H -RMN (CDCl_3) δ/ppm 8.1 (s, 1H), 7.95 (s, 1H), 7.69 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.66 (s, 1H), 7.45 (dd, $J = 7.3$ Hz, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.25 (m, 3H), 7.06 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 6.84 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H); ^{13}C -RMN (CDCl_3) δ/ppm 144.9, 140.1, 139.7, 129.9, 129.7, 129.5, 127.0, 124.6, 120.9, 120.2, 119.3, 114.2. *Análisis calculado para* $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4$, C, 73.26; H, 5.38; N, 21.36. *Encontrado:* C, 73.40; H, 5.41; N, 21.30.



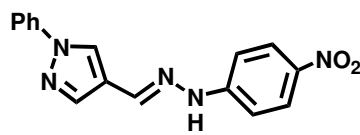
1-Fenil-4-pirazolcarbaldehido 4'-metoxifenilhidrazona (101):

De acuerdo con el procedimiento general A
 : Rdto. 73%; p.f.: 148–149 °C; IR-FT (KBr) ν/cm^{-1} 3304, 2838, 1864, 1617, 1596, 1548, 1518, 1503, 1250; ^1H -RMN (CDCl_3) δ/ppm 8.09 (s, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.67 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.65 (s, 1H), 7.43 (dd, $J = 7.3$ Hz, $J = 8$ Hz, 2H), 7.3 (s, 1H), 7.25 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.01 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 6.83 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.78 (s, 3H); ^{13}C -RMN (CDCl_3) δ/ppm 152.3, 140.2, 139.4, 139.3, 139.2, 129.8, 127.0, 124.6, 119.4, 115.1, 115.0, 114.4, 55.2. *Análisis calculado para* $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$, C, 69.85; H, 5.52; N 19.17. *Encontrado:* C, 70.01; H, 5.68; N, 19.12.



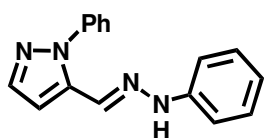
1-Fenil-4-pirazolcarbaldehido 4'-nitrofenilhidrazona(102):

De acuerdo con el procedimiento general B:
 Rdto. 66%; p.f.: 232–234 °C; IR-FT (KBr) ν/cm^{-1} 3253, 1621, 1613, 1597, 1560, 1497, 1317, 1298, 1276; ^1H -RMN (CDCl_3) δ/ppm 8.22 (s, 1H), 8.20 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H), 8.03 (s, 1H), 7.94 (s, 1H), 7.83 (s, 1H), 7.74 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.50 (dd, $J = 7.7$ Hz, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.37 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.10 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H); ^{13}C -RMN (CDCl_3) δ/ppm 150.6, 139.2, 137.9, 134.8, 129.6, 126.8, 126.6, 126.2, 120.3, 118.4, 110.9. *Análisis calculado para* $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2$, C, 62.53; H, 4.26; N, 22.79. *Encontrado:* C, 62.71; H, 4.28; N, 22.66.



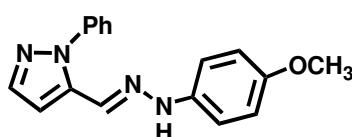
1-Fenil-5-pirazolcarbaldehido fenilhidrazona (103):

De acuerdo con el método general A : Rdto. 79%; p.f.: 145–146 °C; IR-FT (KBr) ν/cm^{-1} 3257, 1601, 1589, 1579, 1573, 1494, 1482, 1452; ^1H -RMN (CDCl_3) δ/ppm 10.45 (s, 1H), 7.75 (s, 1H), 7.63 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 7.51 (m, 5H), 7.25 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 6.93 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 6.91 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 6.85 (t, J = 7.3 Hz, 1H); ^{13}C -RMN (DMSO-d_6) δ/ppm 143.5, 139.1, 138.3, 138.1, 128.2, 128.02, 127.04, 124.6, 124.4, 118.1, 110.8, 103.04; *Análisis calculado para* $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4$, C, 73.26; H, 5.38; N, 21.36. *Encontrado*: C, 73.35; H, 5.44; N, 21.28.



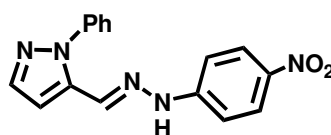
1-Fenil-5-pirazolcarbaldehido 4'-metoxifenilhidrazona (104):

De acuerdo con el método general A: Rdto. 65%; p.f.: 145–146 °C; IR-FT (KBr) ν/cm^{-1} 3351, 1699, 1683, 1652, 1617, 1586, 1453, 1441, 1347, 1282; ^1H -RMN (CDCl_3) δ/ppm 10.26 (s, 1H), 7.68 (s, 1H), 7.63 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 7.50 (m, 3H), 7.48 (d, J = 9.3 Hz, 2H), 6.93 (m, 2H), 6.79 (d, J = 9.3 Hz, 2H), 6.70 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 3.63 (s, 3H); ^{13}C -RMN (CDCl_3) δ/ppm 154.4, 140.5, 138.2, 129.5, 128.5, 125.9, 125.3, 115.0, 114.2, 105.1, 54.1. *Análisis calculado para* $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$, C, 69.85; H, 5.52; N 19.17. *Encontrado*: C, 69.76; H, 5.64; N, 19.10.



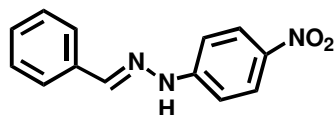
1-Fenil-5-pirazolcarbaldehido 4'-nitrofenilhidrazona (105):

De acuerdo con el procedimiento general B: Rdto. 73%; p.f.: 232–233 °C; IR-FT (KBr) ν/cm^{-1} 3368, 1618, 1613, 1602, 1590, 1497, 1397, 1326, 1299; ^1H -RMN (CDCl_3) δ/ppm 11.44 (s, 1H), 8.16 (d, J = 9.1 Hz, 2H), 7.95 (s, 1H), 7.72 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 7.51 (m, 5H), 6.98 (d, J = 9.1 Hz, 2H), 6.89 (d, J = 2.0 Hz, 1H); ^{13}C -RMN (CDCl_3) δ/ppm 149.0, 140.8, 139.2, 138.2, 131.7, 129.6, 129.1, 128.8, 126.5, 112.1. *Análisis calculado para* $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2$, C, 62.53; H, 4.26; N, 22.79. *Encontrado*: C, 62.61; H, 4.31; N, 22.71.



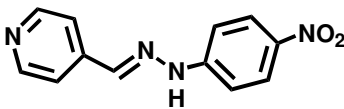
Benzaldehido 4'-nitrofenilhidrazona (112):

De acuerdo con el procedimiento general B: Rdto. 85%; p.f: 189-190 °C; IR-FT (KBr) ν/cm^{-1} 3257.5, 1593.4, 1547.0, 1295.2, 1155.8, 1096.1, 990.1, 930.4, 837.6, 744.7, 671.8, 526.4, 479.6; ^1H -RMN (CDCl_3) δ 8.20 (d, J = 9.1 Hz, 2H) , 8.04 (s, 1H), 7.81 (s, 1H), 7.70 (dd, J = 1.5 Hz, J = 6.2 Hz, 1H), 7.71 (dd, J = 6.2 Hz, J = 7.0 Hz, 2H), 7.41(dd, J = 1.5 Hz, J = 7.0 Hz, 2H), 7.14 (d, J = 9.1 Hz, 2H); ^{13}C -RMN (CDCl_3) δ 112.0, 126.5, 127.0, 129.1, 130.0, 134.3, 141.5, 144.1, 152.6; *Análisis calculado para* $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$: C, 64.72; H, 4.60; N, 17.42. *Encontrado*: C, 64.75; H, 4.72; N, 17.44.



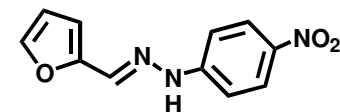
4-Piridilcarbaldehído 4'-nitrofenilhidrazona (113):

De acuerdo con el procedimiento general B: Rdto. 64%; p.f: 263-265 °C; IR-FT (KBr) ν/cm^{-1} 3199.4, 1600, 1540, 1493, 1341, 1215, 1129, 990, 917, 835, 744, 691, 552, 489; ^1H -RMN (CDCl_3) δ/ppm 8.66 (d, J = 6.3 Hz, 2H) , 8.23 (d, J = 9.1 Hz, 2H), 7.55 (d, J = 6.3 Hz, 2H), 7.19 (d, J = 9.1 Hz, 2H); ^{13}C -RMN (CDCl_3) δ/ppm 150.7, 139.1, 138.1, 126.4, 126.2, 120.8, 112.8, 112.5; *Análisis calculado para* $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$: C, 59.50; H, 4.16; N, 23.13. *Encontrado*: C, 59.23; H, 3.89; N, 22.86.



2-Furaldehído 4'-nitrofenilhidrazona (114):

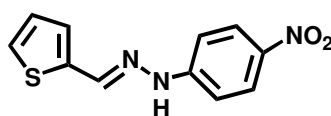
De acuerdo con el procedimiento general B: Rdto. 66%; p.f: 152-153 °C; IR-FT (KBr) ν/cm^{-1} 3254, 1585, 1496, 1489, 1297, 1272, 1172., 1169, 1172, 1070, 1015, 939, 883, 842, 823, 748, 694, 593, 493, 416; ^1H -RMN (CDCl_3) δ/ppm 6.47 (dd, J = 1.7 Hz, J = 3.7 Hz, 1H), 6.66 (d, J = 3.7 Hz, 1H), 7.08 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.55 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 7.67 (s, 1H), 7.96 (s, 1H), 8.16 (d, J = 9.2 Hz, 2H); ^{13}C -RMN (CDCl_3) δ/ppm 149.7, 149.5, 144.4, 140.6, 131.5, 126.4, 112.2, 112.0, 111.9; *Análisis calculado para* $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$: C, 57.14; H, 3.92; N, 18.17. *Encontrado*: C, 56.94; H, 3.87; N, 17.85.



2-Tienilcarbaldehído 4'-nitrofenilhidrazona (115):

De acuerdo con el procedimiento general B:

Rdto. 60%; p.f: 196-197 °C; IR-FT (KBr) ν/cm^{-1} 2406, 1605, 1591, 1549, 1493, 1478, 1462, 1325, 1295, 1274, 1233, 1169, 1105, 1042, 998, 929, 838, 748, 696, 657,

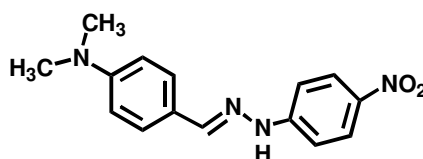


553, 489; ^1H -RMN (CDCl_3) δ/ppm 7.05 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H), 7.09 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H), 7.20 (dd, $J = 3.6$ Hz, $J = 5.1$ Hz, 1H), 7.36 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H), 8.01 (s, 1H), 8.18 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H); ^{13}C -RMN (CDCl_3) δ/ppm 149.3, 140.5, 139.2, 136.1, 128.7, 127.8, 127.7, 126.3, 111.9; *Análisis calculado para* $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$: C, 53.43; H, 3.67; N, 16.99. *Encontrado*: C, 53.18; H, 3.42; N, 16.74.

4-(N,N-dimetilamino)benzaldehído 4'-nitrofenilhidrazona (116):

De acuerdo con el procedimiento general B: Rdto. 64%; p.f: 177-178 °C; IR-FT

(KBr) ν/cm^{-1} 3290, 2899, 2813, 1593, 1527, 1494, 1321, 1361, 1182, 1162, 1116, 990, 950, 811, 751, 685, 638, 592, 519, 479; ^1H -RMN

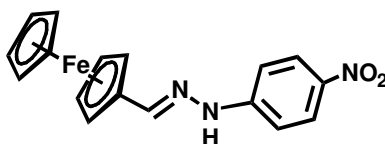


(CDCl_3) δ/ppm 8.16 (d, $J = 10$ Hz, 2H), 7.56 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 7.06 (d, $J = 10$ Hz, 2H), 6.71 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 3.02 (s, 6H); ^{13}C -RMN (CDCl_3) δ/ppm 151.6, 150.1, 142.8, 139.8, 128.4, 126.5, 122.1, 112.2, 111.5, 40.5; *Análisis calculado para* $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$: C, 63.37; H, 5.67; N, 19.71. *Encontrado*: C, 62.92; H, 5.50; N, 19.42.

Ferrocenocarbaldehído 4'-nitrofenilhidrazona (117):

De acuerdo con el procedimiento general B: Rdto. 70%; p.f: 183-185 °C; IR-FT

(KBr) ν/cm^{-1} 3292, 1598, 1534, 1479, 1459, 1323, 1307, 1271, 1208, 1168, 1109, 1061, 1042, 1023, 999, 946, 928, 836, 813, 750, 693,



544, 531, 495; ^1H -RMN (CDCl_3) δ /ppm 8.17 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H) , 7.03 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H), 7.02 (s, 1H), 4.62 (s, 2H), 4.40 (s, 2H), 4.20 (s, 5H); ^{13}C -RMN (CDCl_3) δ /ppm 142.2, 126.5, 125.6, 117.1, 113.0, 111.5, 73.5, 69.5, 67.6; *Análisis calculado para* $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{FeN}_3\text{O}_2$: C, 58.48; H, 4.30; N, 12.04. *Encontrado*: C, 57.78; H, 4.16; N, 11.70.

5. PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LA SÍNTESIS DE LOS SISTEMAS ISOXAZOLINO[60]FULLERENOS.

La síntesis de estos derivados se llevó a cabo según los siguientes métodos:

Método A: Se trata de una modificación del método general de la cicloadición de óxidos de nitrilo a olefinas.¹⁹⁷ A una solución de 0.07 mmol de la aldoxima correspondiente en 10 mL cloroformo seco se le añadió 0.005 mL de piridina seca. A 0 °C, se adicionaron a la solución 0.14 mmol de *N*-clorosuccinimida (NCS) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 15 min. Posteriormente se adicionó (0.07 mmol) de C_{60} disuelto en 50 mL de tolueno seco. La mezcla se trató con trietilamina (0.15 mmol) y se irradió en un microondas focalizado a 210 W durante 30 min. Los cicloaductos correspondientes fueron purificados por cromatografía flash utilizando una mezcla de hexano/tolueno como eluyente. Finalmente se centrifugaron sucesivamente con hexano, metanol y éter dietílico, y se secaron a presión reducida. Los nuevos derivados preparados fueron caracterizados por las técnicas espectroscópicas habituales.

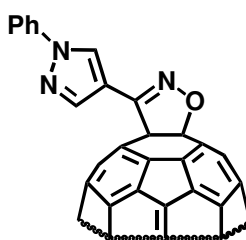
Método B: Una solución de la correspondiente aldoxima (0.21 mmol) y *N*-bromosuccinimida (NBS) (0.21 mmol) en 45 mL de benceno se agitó durante 15 min a temperatura ambiente. A esta solución se adicionó C_{60} y Et_3N (0.21 mmol) y la mezcla fue irradiada en un microondas focalizado a 210 W durante 30 min. Los correspondientes cicloaductos fueron purificados por cromatografía flash utilizando una mezcla de hexano/tolueno como eluyente, a continuación se centrifugaron sucesivamente en hexano, metanol y éter dietílico, y finalmente se secaron a presión reducida. Los nuevos derivados sintetizados fueron caracterizados por las técnicas espectroscópicas habituales.

¹⁹⁷ K. E. Larsen, K. B. G. Torssell, *Tetrahedron*, 40, 1984, 2985.

Método C: Una solución de la correspondiente aldoxima (0.07 mmol) y *N*-bromosuccinimida (NBS) (0.07 mmol) en 45 mL de benceno se agitó durante 15 min a temperatura ambiente. A esta solución se adicionó C₆₀ (0.07 mmol) y Et₃N (0.07 mmol) y la mezcla fue irradiada en un microondas focalizado a 210 W durante 10 min. Los correspondientes cicloaductos fueron purificados por cromatografía flash utilizando una mezcla de hexano/tolueno como eluyente, a continuación se centrifugaron sucesivamente en hexano, metanol y eter dietílico, y finalmente se secaron a presión reducida. Los nuevos derivados preparados fueron caracterizados por las técnicas espectroscópicas habituales.

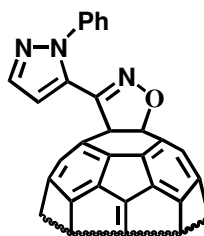
3'-(1-Fenilpirazol-4-il)isoxazolino[4',5':1,2][60]fullereno (92):

De acuerdo con el método general C: Rdto. 22% (55% basado en C₆₀ reaccionado): IR-FT (KBr) ν/cm^{-1} 2932, 1652, 1646, 1635, 1627, 1464, 1458, 1376, 803, 587; ¹H-RMN (CDCl₃) δ/ppm 8.74 (s, 1H), 8.52 (s, 1H), 7.74 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.51 (dd, *J* = 7.3 Hz, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.37 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H); ¹³C-RMN (CDCl₃/CS₂ 1:1) δ/ppm 145.7, 145.0, 143.1, 142.0, 140.7, 129.9, 127.8, 127.1, 120.5, 119.9, 110.2, 107.6; UV-vis $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ) (C₆H₁₂) 317 (6.30), 425 (5.06), 455 (4.85), 684 (4.11); FAB-MS *m/z* 906 (M+1), 720 (C₆₀).



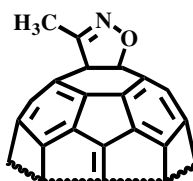
3'-(1-Fenilpirazol-5-il)isoxazolino[4',5':1,2][60]fullereno (93):

De acuerdo con el método general C: Rdto. 22% (65% basado en C₆₀ reaccionado): IR-FT (KBr) ν/cm^{-1} 1514, 1498, 1385, 1330, 1103, 759, 852, 769, 526; ¹H-RMN (CDCl₃) δ/ppm 7.84 (d, *J* = 2 Hz, 1H), 7.65 (d, *J* = 6.2 Hz, 2H), 7.51 (m, 3H), 7.04 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H); ¹³C-RMN (CDCl₃/CS₂ 1:1) δ/ppm 146.9, 146.7, 146.6, 146.5, 146.3, 146.2, 146.0, 145.9, 145.3, 144.9, 144.1, 143.6, 143.1, 130.1, 129.5, 126.3, 111.7; UV-vis $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ) (C₆H₁₂) 317 (6.56), 426 (5.29), 458 (5.18), 675 (4.25), 685 (4.34); FAB-MS *m/z* 906 (M+1), 720 (C₆₀).



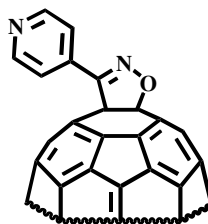
3'-Metilisoxazolino[4',5':1,2][60]fullereno (94):³⁵

De acuerdo con el método general A: Rdto. 34% (99% basado en C₆₀ reaccionado). Método B: 22% (49% basado en C₆₀ reaccionado): ¹H-RMN (CDCl₃) δ/ppm 2.7; UV-vis λ_{max}/nm (log ε) (CH₂Cl₂) 317 (4.69), 424 (3.30), 456 (3.19), 541 (2.95), 683 (2.31).



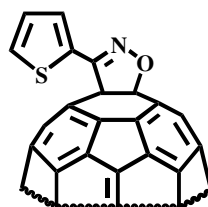
3'-(4-Piridil)isoxazolino[4',5':1,2][60]fullereno (95):

De acuerdo con el método general A: Rdto. 26% (89% basado en C₆₀ reaccionado). Método B: 27% (44% basado en C₆₀ reaccionado): IR-FT (KBr) v/cm⁻¹ 3476, 3403, 2919, 2839, 1633, 1586, 1401, 1301, 1102, 1056, 990, 857, 771, 526; ¹H-RMN (CDCl₃) δ/ppm 8.79 (dd, *J* = 6.2 Hz, *J* = 1.8 Hz, 2H), 8.12 (dd, *J* = 6.2 Hz, *J* = 1.8 Hz, 2H); ¹³C-RMN (CDCl₃/CS₂ 1:1) δ/ppm 152.3, 150.9, 147.6, 146.7, 146.6, 146.3, 146.2, 146.0, 145.7, 145.6, 145.5, 144.9, 144.7, 144.3, 143.9, 143.3, 143.2, 142.7, 142.5, 142.2, 142.0, 140.7, 137.6, 137.0, 135.4, 132.5, 127.2, 122.8; UV-vis λ_{max}/nm (log ε) (CH₂Cl₂) 317 (4.63), 426 (3.33), 454 (3.25), 523 (3.02), 680 (2.32); FAB-MS *m/z* 841 (M+1), 720 (C₆₀).



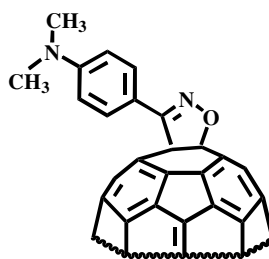
3'-(2-Tienil)isoxazolino[4',5':1,2][60]fullereno (96):

De acuerdo con el método general A: Rdto. 18% (65% basado en C₆₀ reaccionado). Método B: 15% (52% basado en C₆₀ reaccionado): IR-FT (KBr) v/cm⁻¹ 3423, 2972, 1626, 1600, 1500, 1407, 963, 824, 758, 685, 526; ¹H-RMN (CDCl₃) δPPM 8.05 (dd, *J* = 1.2 Hz, *J* = 3.6 Hz, 1H), 7.55 (dd, *J* = 1.2 Hz, *J* = 5.1 Hz, 1H), 7.17 (dd, *J* = 3.6 Hz, *J* = 5.1 Hz, 1H); ¹³C-RMN (CDCl₃/CS₂ 1:1) δ/ppm 156.0, 146.7, 146.6, 146.3, 146.2, 146.0, 145.6, 145.5, 145.0, 144.7, 144.4, 143.4, 143.3, 143.2, 142.8, 142.8, 142.6, 142.2, 141.1, 140.5, 129.7, 129.6, 128.2, 103.8, 83.8; UV-vis λ_{max}/nm (log ε) (CH₂Cl₂) 318 (4.19), 424 (3.16), 449 (3.07), 539 (2.82), 674 (2.27); FAB-MS *m/z* 846 (M + 1), 720 (C₆₀).



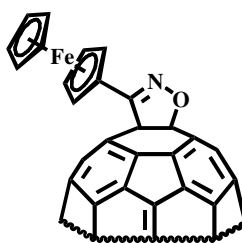
3'-(4-N,N-Dimetilaminofenil)isoxazolino[4',5':1,2][60]fullereno (97):

De acuerdo con el método general A: Rdto. 36 % (64% basado en C₆₀ reaccionado): IR-FT (KBr) ν/cm^{-1} 3549, 3482, 2926, 2853, 1600, 1547, 1354, 1308, 1242, 1195, 1102, 1016, 811, 510; ¹H-RMN (CDCl₃) δ/ppm 8.14 (d, J = 9.1 Hz, 2H), 6.82 (d, J = 9.1 Hz, 2H), 3.04 (s, 6H); ¹³C-RMN (CDCl₃/CS₂ 1:1) δ/ppm 151.8, 146.5, 146.2, 145.8, 145.4, 145.2, 144.7, 143.1, 142.7, 142.6, 140.5, 137.2, 137.0, 130.3, 116.3, 112.2, 102.1, 85.0; UV-vis $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ) (CH₂Cl₂) 320 (4.40), 425 (3.43), 464 (3.37), 547 (3.25), 684 (2.5); FAB-MS m/z 883 (M+1), 720 (C₆₀).



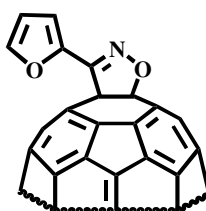
3'-(2-Ferrocenyl)isoxazolino[4',5':1,2][60]fullereno (98):

De acuerdo con el método general A: Rdto. 20% (47% basado en C₆₀ reaccionado). Método B: rdt. 12% (32% basado en C₆₀ recuperado): IR-FT (KBr) ν/cm^{-1} 3414, 2925, 1655, 1638, 1618, 1509, 1500, 1460, 1422, 1407, 1380, 1291, 1105, 973, 903, 839, 817, 768, 606, 563, 525, 478; ¹H-RMN (CDCl₃) δ/ppm 5.21 (dd, J = 1.7 Hz, J = 1.9 Hz, 2H), 4.53 (dd, J = 1.7 Hz, J = 1.9 Hz, 2H), 4.18 (s, 5H); ¹³C-RMN (CDCl₃/CS₂ 1:1) δ/ppm 162.8, 153.2, 147.6, 147.2, 146.5, 146.2, 145.8, 145.7, 145.5, 145.2, 144.7, 144.4, 143.1, 142.6, 141.9, 140.3, 136.4, 97.2, 74.3, 70.9, 70.8, 69.1; UV-vis $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ) (CH₂Cl₂) 317 (4.49), 425 (3.39), 455 (3.28), 486 (3.20), 543 (3.05), 675 (2.66); FAB-MS m/z 948 (M+1), 720 (C₆₀).



3'-(2-Furil)isoxazolino[4',5':1,2][60]fullereno (99):

De acuerdo con el método general A: Rdto. 16% (43% basado en C₆₀ reaccionado): IR-FT (KBr) ν/cm^{-1} 3429, 2919, 2833, 2355, 2309, 1792, 1719, 1619, 1421, 1374, 1116, 976, 850, 764, 525; ¹H-RMN (CDCl₃) δ/ppm 7.68 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 7.41 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 6.60 (dd, J = 1.8 Hz, J = 3.6 Hz, 1H); ¹³C-RMN (CDCl₃/CS₂ 1:1) δ/ppm 145.5, 128.1, 128.5, 112.5, 114.5; UV-vis $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ) (CH₂Cl₂) 316 (4.60), 424 (3.31), 450 (3.20), 544 (2.87), 679 (2.23); FAB-MS m/z 830 (M+1), 720 (C₆₀).



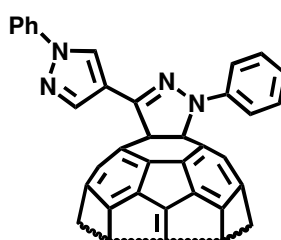
6. SÍNTESIS DE LOS SISTEMAS PIRAZOLINO[60]FULLERENO DERIVADOS

Método A : Una solución de la correspondiente hidrazona (0.07 mmol) y *N*-bromosuccinimida (0.07 mmol) en 45 mL de benceno anhidro se agitó a temperatura ambiente durante 15 min. Posteriormente se adicionó C₆₀ (0.07 mmol) y Et₃N (0.07 mmol) a la solución. La mezcla de reacción se irradió en un microondas focalizado durante el tiempo y potencia apropiada. El disolvente se eliminó a presión reducida. El sólido resultante se purificó por cromatografía en columna utilizando una mezcla de hexano/tolueno como eluyente. Finalmente se centrifugó sucesivamente con hexano, metanol y éter dietílico, y se secó a presión reducida. Los compuestos obtenidos se caracterizaron por las técnicas espectroscópicas habituales.

Método B : A una solución de la hidrazona correspondiente (0.07 mmol) en 10 mL cloroformo seco, se le añadió 10 µL de piridina anhidra. A 0 °C, se adicionaron (0.14 mmol) de *N*-clorosuccinimida y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 15 min. Posteriormente se adicionó (0.07 mmol) de C₆₀ disuelto en 50 mL de tolueno anhidro. La mezcla se trató con trietilamina (0.07 mmol) y se agitó a temperatura ambiente durante 45 minutos. Los cicloaductos correspondientes fueron purificados por cromatografía flash utilizando una mezcla hexano/tolueno como eluyente. Finalmente se centrifugaron sucesivamente con hexano, metanol y éter dietílico, y se secaron a presión reducida. Los nuevos derivados preparados fueron caracterizados por las técnicas espectroscópicas habituales.

1'-Fenil-3'-(1-fenilpirazol-4-il)pirazolino[4',5':1,2][60]fullereno (106):

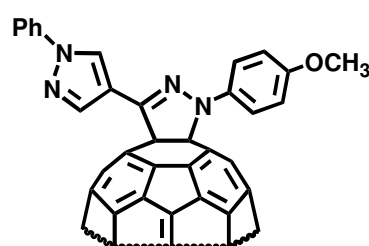
De acuerdo con el método A: la solución se irradió a 105 W de potencia de irradiación, durante 30 min. El producto se purificó siguiendo el procedimiento experimental, obteniéndose 26 mg de cicloaducto (38%, 55% basado en C₆₀ reaccionado): IR-FT (KBr) v/cm⁻¹ 1661, 1653, 1647, 1637, 1628, 1624, 1100, 952, 750, 526, 505,



473; ^1H -RMN (CDCl_3) δ /ppm 8.71 (s, 1H), 8.54 (s, 1H), 7.95 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.74 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.49 (dd, J = 7.6 Hz, J = 8.0 Hz, 3H), 7.36 (dd, J = 7.6 Hz, J = 8.0 Hz, 3H); ^{13}C -RMN (CDCl_3) δ /ppmm 144.3, 143.9, 143.7, 143.6, 142.7, 141.5, 141.3, 140.8, 139.2, 139.02, 138.1, 134.7, 128.1, 127.8, 127.4, 126.6, 125.6, 124.6, 123.5, 122.5, 117.9, 115.0, 109.1; UV-vis λ_{max} /nm (log ϵ) (C_6H_{12}) 686.3 (1.70), 449 (3.02), 426.0 (3.17), 311.5 (3.48); FAB-MS m/z 981 ($M + 1$), 720 (C_{60}).

1'-(4-Metoxifenil)-3'-(1-fenilpirazol-4-il)pirazolino[4',5':1,2][60]fullereno (107):

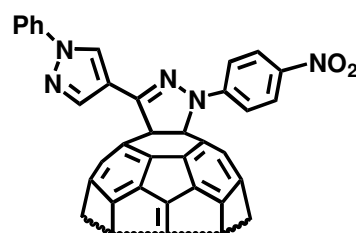
De acuerdo con el método A: la solución se irradió a 105 W de potencia, durante 30 min. El producto se purificó siguiendo el procedimiento general, obteniéndose 17 mg de cicloaducto (24%, 33% basado en C_{60} reaccionado): IR-FT (KBr) ν/cm^{-1} 1662, 1634, 1558, 1541, 1506, 1458, 1248, 754,



526; ^1H -RMN (CDCl_3) δ /ppm 8.70 (s, 1H), 8.53 (s, 1H), 7.81 (d, J = 9.1 Hz, 2H), 7.73 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.49 (dd, J = 7.3 Hz, J = 7.8 Hz, 2H), 7.35 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.02 (d, J = 9.1 Hz, 2H), 3.86 (s, 3H); ^{13}C -RMN ($\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ 1:1) δ /ppm 158.0, 147.5, 146.6, 146.5, 146.3, 146.2, 146.1, 146.0, 145.8, 145.5, 145.4, 144.6, 143.4, 143.1, 142.6, 142.5, 142.2, 141.0, 140.9, 140.2, 140.1, 140.0, 138.5, 137.4, 137.0, 136.3, 135.3, 129.8, 127.3, 126.7, 126.0, 125.4, 119.6, 117.1, 114.8, 55.7; UV-vis λ_{max} /nm (log ϵ) (C_6H_{12}) 688.6 (1.65), 447.0 (2.78), 425.5 (3.02), 318.0 (4.99); FAB-MS m/z : 1011 ($M + 1$), 720 (C_{60}).

1'-(4-Nitrofenil)-3'-(1-fenilpirazol-4-il)pirazolino[4',5':1,2][60]fullereno (108):

De acuerdo con el método A: la solución se irradió a 210 W de potencia, durante 5 min. El producto se purificó siguiendo el procedimiento general, obteniéndose 20 mg de cicloaducto (28%, 58% basado en C_{60} reaccionando): IR-FT (KBr) ν/cm^{-1} 1903, 1588, 1546, 1496, 1428, 1314, 1112, 754, 526;

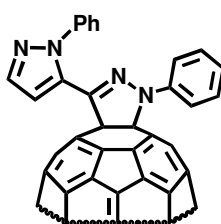


^1H -RMN (CDCl_3) δ /ppm 8.73 (s, 1H), 8.55 (s, 1H), 8.36 (d, J = 9.3 Hz, 2H), 8.28 (d, J = 9.3 Hz, 2H), 7.75 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.51 (dd, J = 7.3 Hz, J = 8.2 Hz, 2H), 7.39 (d, J = 7.3 Hz, 1H); ^{13}C -RMN ($\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ 1:1) δ /ppm 155.8,

146.4, 145.8, 144.9, 142.5, 141.1, 129.9, 127.7, 126.6 125.6, 120.1, 119.7, 119.4, 116.6, 104.0; UV-vis λ_{max} /nm (log ϵ) (C_6H_{12}) 682.9 (1.90), 427.0 (3.23), 324.8 (4.29); FAB-MS m/z : 1026 ($M + 1$), 720 (C_{60}).

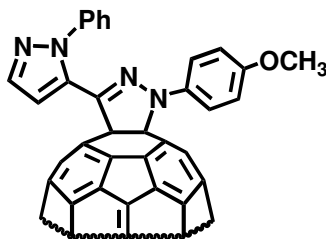
1'-Fenil-3'-(N-fenilpirazol-5-il)pirazolino[4',5':1,2][60]fullereno (109):

De acuerdo con el método A: la solución se irradió a 195 W de potencia, durante 15 min. El producto de reacción se purificó siguiendo el procedimiento general, obteniéndose 14 mg de cicloaducto (31%, 33% basado en C_{60} reaccionado): IR-FT (KBr) ν/cm^{-1} 1595, 1492, 1384, 1339, 871, 759, 691, 526; ^1H -RMN (CDCl_3) δ/ppm 7.76 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 7.71 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.51 (m, 5H), 7.30 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.14 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.05 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H); ^{13}C -RMN ($\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ 1:1) δ/ppm 147.9, 146.6, 146.5, 146.3, 146.2, 145.9, 145.7, 145.6, 145.3, 144.5, 144.4, 143.4, 143.1, 142.6, 142.5, 142.4, 142.3, 142.2, 141.1, 140.8, 140.5, 139.9, 136.5, 136.3, 134.9, 133.8, 132.7, 131.0, 129.5, 129.4, 129.0, 128.5, 126.4, 125.3, 123.5, 110.1, 68.2; UV-vis λ_{max} /nm (log ϵ) (C_6H_{12}) 688.5 (1.69), 449.0 (2.72), 425.5 (2.89), 313.5 (4.32); FAB-MS m/z : 981 ($M + 1$), 720 (C_{60}).



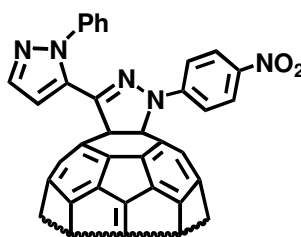
1'-(4-Metoxifenil)-3'-(1-fenilpirazol-5-il)pirazolino[4',5':1,2][60]fullereno (110):

De acuerdo con el método A: la solución se irradió a 210 W de potencia durante 5 min. El producto se purificó siguiendo el procedimiento general, obteniéndose 31 mg de cicloaducto (44%, 69% basado en C_{60} reaccionado): IR-FT (KBr) ν/cm^{-1} 1718, 1700, 1637, 1508, 1104, 968, 800, 562, 526; ^1H -RMN (CDCl_3) δ/ppm 7.80 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 7.73 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H), 7.56 (m, 3H), 7.35 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.05 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 6.84 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 3.78 (s, 3H); ^{13}C -RMN ($\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ 1:1) δ/ppm 157.8, 146.6, 146.2, 145.7, 145.6, 144.8, 144.5, 143.1, 142.5, 142.3, 140.8, 140.5, 140.1, 137.7, 136.3, 129.7, 129.5, 128.5, 126.4, 126.0, 114.6, 110.0, 55.7; UV-vis λ_{max} /nm (log ϵ) (C_6H_{12}) 677.0 (2.02), 447 (2.79), 426.0 (2.95), 312.5 (4.11); FAB-MS m/z : 1011 ($M + 1$), 720 (C_{60}).



1'-(4-Nitrofenil)-3'-(1-fenilpirazol-5-il)pirazolino[4',5':1,2][60]fullereno (111):

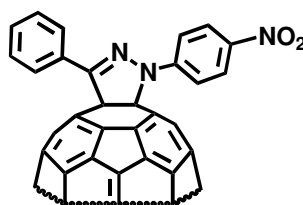
De acuerdo con el procedimiento general A: la solución se irradió a 180 W de potencia, durante 7 min. El producto de reacción se purificó siguiendo el procedimiento general, obteniéndose 16 mg de cicloaducto (22%, 49% basado en C₆₀ reaccionado): IR-FT (KBr) ν/cm^{-1} 1637, 1591, 1498, 1328, 1315, 1115, 764, 526; ¹H-



RMN (CDCl₃) δ/ppm 8.18 (d, $J = 9.3$ Hz, 2H), 7.86 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 7.66 (d, $J = 9.3$ Hz, 2H), 7.64 (m, 5H), 7.14 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H); ¹³C-RMN (CDCl₃/CS₂ 1:1) δ/ppm 149.4, 146.7, 145.8, 144.7, 143.3, 142.7, 142.4, 141.0, 140.7, 131.1, 129.7, 129.1, 128.8, 127.6, 126.5, 125.4, 122.4, 119.6, 110.6; UV-vis $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ) (C₆H₁₂) 682.8 (2.08), 427.4 (2.82), 325.9 (3.23); FAB-MS m/z : 1026 (M + 1), 720 (C₆₀).

1'-(4-Nitrofenil)-3'-fenilpirazolino[4',5':1,2][60]fullereno(118):

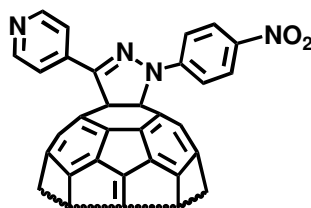
Una solución de [60]fullereno (50 mg, 0.07 mmol) en 10 mL de tolueno anhidro se adicionó a una solución de bromo hidrazona¹⁹⁸ (22 mg, 0.07 mmol) en 10 mL de cloroformo anhidro. La solución se irradió en un microondas focalizado durante 10 min y 210 W de potencia de irradiación. El producto de reacción se purificó obteniéndose 34 mg de cicloaducto (43%, 82% basado en C₆₀ reaccionado): IR-FT



(KBr) ν/cm^{-1} 3443, 2926, 1580, 1500, 1321, 1255, 1102, 837, 744, 671, 526; ¹H-RMN (CDCl₃) δ/ppm 8.35 (d, $J = 9.5$ Hz, 2H), 8.27 (d, $J = 9.5$ Hz, 2H), 8.22 (dd, $J = 4.0$ Hz, $J = 5.8$ Hz, 2H), 8.21 (dd, $J = 2.6$ Hz, $J = 4.0$ Hz, 2H), 7.55 (dd, $J = 2.6$ Hz, $J = 5.8$ Hz, 1H); ¹³C-RMN (CDCl₃/CS₂ 1:1) δ/ppm 146.8, 146.4, 146.0, 145.7, 144.9, 143.3, 142.8, 142.5, 142.3, 137.3, 130.5, 129.5, 129.3, 128.6, 127.7, 127.2, 125.6, 119.5, 97.2; UV-vis $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (CH₂Cl₂) 617 (2.7), 491 (3.2), 375 (4.4), 318 (4.7); FAB-MS m/z : 960 (M+1), 720 (C₆₀).

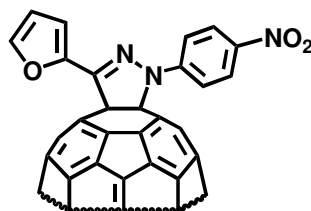
¹⁹⁸ Una solución de la hidrazona correspondiente (0.03 mmol), NBS (0.03 mmol) y una cantidad catalítica de AIBN en 40 mL de cloroformo se calentó a reflujo durante 1 h. El disolvente se eliminó a presión reducida y el sólido resultante se lavó con agua, obteniéndose 98 mg (74%) del bromoderivado correspondiente.

1'-(4-Nitrofenil)-3'-(4-pirimidil)pirazolino[4',5':1,2][60]fullereno (119):



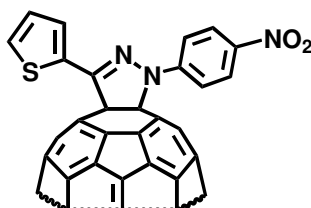
De acuerdo con el método general B: el crudo de reacción se purificó, obteniéndose 23 mg de cicloaducto (34%, 69% basado en C₆₀ reaccionado): IR-FT (KBr) ν/cm^{-1} 3409, 1730, 1154, 1508, 1489, 1328, 1263, 1244, 1107, 1040, 878, 844, 817, 746, 676, 562, 544, 526; ¹H-RMN (CDCl₃) δ/ppm 8.81 (d, J = 5.8 Hz, 2H), 8.37 (d, J = 9.4 Hz, 2H), 8.26 (d, J = 9.4 Hz, 2H), 8.21 (d, J = 5.8 Hz, 2H); ¹³C-RMN (CDCl₃/CS₂ 1:1) δ/ppm 150.8, 149.3, 146.8, 146.4, 146.3, 145.8, 145.6, 144.7, 143.5, 143.3, 142.7, 142.4, 142.2, 140.8, 139.8, 139.4, 137.3, 136.7, 125.7, 122.9, 120.3; UV-vis $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (CH₂Cl₂) 606 (2.9), 488 (3.5), 388 (4.6), 318 (4.9); MALDI-TOF m/z : 961 (M+1), 720 (C₆₀).

1'-(4-Nitrofenil)-3'-(2-furanoil)pirazolino[4',5':1,2][60]fullereno (120):



De acuerdo con le método general B : el crudo de reacción se purificó, obteniéndose 31 mg de cicloaducto (43%, 76% basado en C₆₀ reaccionado): IR-FT (KBr) ν/cm^{-1} 3456, 2922, 2852, 1618, 1459, 1323, 1270, 1209, 1110, 825, 745, 529, 470; ¹H-RMN (CDCl₃) δ/ppm 8.34 (d, J = 9.5 Hz, 1H) , 8.26 (d, J = 9.5 Hz, 1H), 7.68 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 7.39 (d, J = 3.3 Hz, 1H), 6.66 (dd, J = 1.8 Hz, J = 3.3 Hz, 1H); ¹³C-RMN (CDCl₃/CS₂ 1:1) δ/ppm 154.3, 149.7, 146.4, 145.5, 144.7, 143.4, 142.5, 141.5, 130.3, 125.7, 125.6, 122.3, 119.9, 113.6, 112.6, 96.7, 66.22; UV-vis $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (CH₂Cl₂) 611 (2.8), 393 (4.0), 320 (4.6); FAB-MS m/z : 950 (M+1), 720 (C₆₀).

1'-(4-Nitrofenil)-3'-(2-tienil)pirazolino[4',5':1,2][60]fullereno (121):

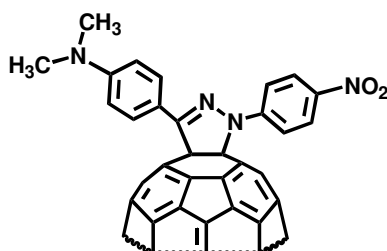


De acuerdo con el método general B: el crudo de reacción se purificó, obteniéndose 29 mg de cicloaducto (43%, 70% basado en C₆₀ reaccionado): IR-FT (KBr) ν/cm^{-1} 3434, 1589, 1493, 1427, 1328, 1261, 1102, 845,

708, 526; ^1H -RMN (CDCl_3) δ /ppm 8.34 (d, $J = 9.5$ Hz, 2H), 8.26 (d, $J = 9.5$ Hz, 2H), 8.04 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H), 7.54 (d, $J = 5$ Hz, 1H), 7.17 (dd, $J = 3.6$ Hz, $J = 5$ Hz, 1H); ^{13}C -RMN ($\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ 1:1) δ /ppm 149.6, 146.4, 146.2, 145.5, 144.8, 144.0, 143.5, 142.7, 142.5, 140.7, 139.7, 129.2, 128.8, 128.4, 125.6, 119.8, 69.10; UV-vis $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (CH_2Cl_2) 672 (2.6), 501 (3.2), 398 (4.1), 319 (4.3); MALDI-TOF m/z : 966 (M+1), 720 (C_{60}).

1'-(4-Nitrofenil)-3'-(4-*N,N*-dimetilaminofenil)pirazolino[4',5':1,2][60]fullereno (122):

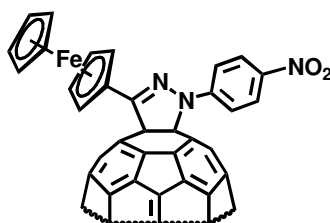
De acuerdo con el método general B: el crudo de reacción se purificó, obteniéndose 29 mg de cicloaducto (42%, 65% basado en C_{60} reaccionado): IR-FT (KBr) ν/cm^{-1} 3339, 1584, 1509, 1324, 1261, 1192, 1109, 1045, 842, 812, 746, 524, 476; ^1H -RMN (CDCl_3) δ /ppm 8.33 (d, $J = 9.5$ Hz, 2H), 8.26 (d, $J =$



9.5 Hz, 2H), 8.16 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.82 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 3.06 (s, 6H); ^{13}C -RMN ($\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ 1:1) δ /ppm 151.5, 150.3, 147.1, 146.7, 146.4, 146.2, 145.5, 144.9, 144.4, 144.1, 143.4, 143.2, 142.7, 142.4, 140.6, 139.6, 137.3, 136.3, 130.6, 125.7, 119.2, 112.2, 43.61, 40.39; UV-vis $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (CH_2Cl_2) 657 (2.5), 486 (3.3), 390 (3.9), 319 (4.3); MALDI-TOF m/z : 1002 (M+1), 852 (M-150), 720 (C_{60}).

1'-(4-Nitrofenil)-3'-(ferrocenil)pirazolino[4',5':1,2][60]fullereno (123):

De acuerdo con el método general B: el crudo de reacción se purificó obteniéndose 18 mg de cicloaducto (24%, 49% basado en C_{60} reaccionado): IR-FT (KBr) ν/cm^{-1} 2899, 1585, 1491, 1460, 1318, 1273, 1105, 842, 745, 525, 477; ^1H -RMN (CDCl_3) δ /ppm 8.33 (d, $J = 9.5$ Hz, 2H), 8.21 (d, $J = 9.5$ Hz, 2H), 5.28 (t, $J =$

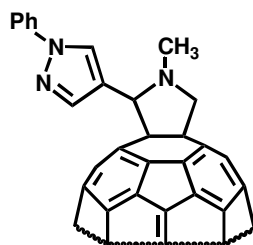


1.8 Hz, 2H), 4.59 (t, $J = 1.8$ Hz, 2H), 4.23 (s, 5H); ^{13}C -RMN ($\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ 1:1) δ /ppm 150.5, 150.0, 147.4, 146.6, 146.4, 146.0, 145.9, 145.0, 144.7, 143.3, 142.7, 142.4, 142.2, 140.4, 139.7, 137.2, 135.6, 127.8, 125.6, 119.4, 69.5; UV-vis $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (CH_2Cl_2) 672 (2.7), 609 (2.9), 405 (4.1), 319 (4.3); MALDI-TOF m/z : 1067 (M+1), 917 (M-150), 720 (C_{60}).

7. SÍNTESIS DE LOS SISTEMAS PIRROLIDINO [3', 4': 1, 2] [60]FULLERENO

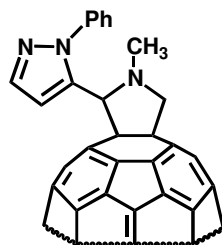
2'-(1-Fenilpirazol-4-il)pirrolidino[3',4':1,2][60]fullereno (124):

Una solución de C₆₀ (0.07 mmol), 1-fenil-4-formilpirazol¹⁴⁷ (**82**) (0.35 mmol) y *N*-metilglicina (0.14 mmol) en 50 mL de tolueno, se calentó a reflujo durante dos horas. Se evaporó el disolvente a presión reducida y el crudo se purificó por cromatografía flash en columna utilizando una mezcla de hexano/tolueno como eluyente. Finalmente el sólido se centrifugó con hexano, metanol y éter dietílico, y se secó a presión reducida, obteniéndose 32 mg de cicloaducto (51%, 68% basado en C₆₀ reaccionado): IR-FT (KBr) ν/cm^{-1} 1748, 1652, 1635, 1622, 1616, 1505, 782, 752, 526; ¹H-RMN (CDCl₃) δ/ppm 8.24 (s, 1H), 8.01 (s, 1H), 7.69 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 7.43 (dd, *J* = 7.3 Hz, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.26 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 4.99 (s, 1H), 4.94 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 4.18 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 2.85 (s, 3H); ¹³C-RMN (CDCl₃/CS₂ 1:1) δ/ppm 156.4, 154.0, 153.5, 147.6, 146.7, 146.6, 146.4, 146.2, 146.0, 145.8, 145.7, 145.6, 144.8, 144.6, 143.4, 143.2, 143.0, 142.8, 142.4, 142.3, 141.8, 140.4, 140.1, 137.2, 136.7, 136.0, 134.9, 129.8, 127.0, 126.9, 120.8, 119.1; UV-vis $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ) (C₆H₁₂) 689.0 (2.58), 452.0 (3.17), 430.5 (3.50), 308.5 (4.63); FAB-MS *m/z*: 920 (*M* + 1), 720 (C₆₀).



2'-(1-Fenilpirazol-5-il)pirrolidino[3',4':1,2][60]fullereno (125):

Una solución de C₆₀ (0.07 mmol), 1-fenil-5-formilpirazol¹²⁶ (**83**) (0.35 mmol) y *N*-metilglicina (0.14 mmol) en 50 mL de tolueno se calentó a reflujo durante dos horas. El disolvente se evaporó y el crudo se purificó por cromatografía flash en columna utilizando una mezcla hexano/tolueno como eluyente. Finalmente se completó la purificación centrifugando el sólido obtenido con hexano, metanol y éter dietílico, y se secó a presión reducida, obteniéndose 13 mg de cicloaducto (20%, 78% basado en C₆₀ reaccionado): IR-FT (KBr) ν/cm^{-1} 1637, 1629, 1500, 1396, 1179, 1121, 1109, 782, 526; ¹H-RMN (CDCl₃) δ/ppm 7.75 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 7.41 (m, 5H), 6.86 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 5.12 (s, 1H), 4.87 (d, *J* = 9.7 Hz, 1H), 4.07 (d, *J* = 9.7 Hz, 1H), 2.82 (s, 3H); ¹³C-RMN



(CDCl₃/CS₂ 1:1) δ/ppm 155.6, 152.9, 152.7, 151.9, 147.1, 146.1, 144.4, 144.1, 142.7, 142.5, 141.9, 141.7, 140.4, 140.0, 139., 139.0, 138.76, 137.2, 136.6, 135.4, 129.0, 128.7, 127.1, 108.4, 71.1, 69,3, 68.7, 39.7; UV-vis λ_{max}/nm (log ε) (C₆H₁₂) 688.5 (3.09), 450.0 (3.55), 430.5 (3.72), 309.5 (4.68); FAB-MS *m/z*: 920 (M + 1), 720 (C₆₀).

8. ESTUDIO DE LA CICLOADICIÓN DE ILURO DE N-METILAZOMETINO A C₇₀.

MÉTODO A: CALEFACCIÓN CLÁSICA.

Procedimiento general: A una disolución de C₇₀ (0.06 mmol) en el disolvente indicado en cada caso (65 mL), se añaden *N*-metilglicina (sarcosina) (0.12 mmol) y paraformaldehido (0.30 mmol). La reacción se calienta a reflujo, bajo atmósfera de argón, durante 2 horas. La disolución de color marrón, se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se lava con agua (2x50 mL), se seca con Na₂SO₄ y se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo sólido obtenido se somete a cromatografía en columna sobre gel de sílice, empleando la mezcla tolueno/trietilamina (100:1) como eluyente. El sólido que se obtiene se purifica centrifugándolo con hexano, metanol y éter dietílico y secándolo a presión reducida, y fue identificado como la mezcla de isómeros **49**, por las técnicas espectroscópicas habituales, según se describe en la bibliografía.⁹⁸

49a: ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃/CS₂) δ/ppm 3.92 (s, 2H), 3.58 (s, 2H), 2.74 (s, 3H).

49b: ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃/CS₂) δ/ppm 3.68 (d, *J* = 15 Hz, 2H),3.43 (d, *J* = 15 Hz, 2H), 2.60 (s, 3H).

49c: ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃/CS₂) δ/ppm 4.01 (d, *J* = 12 Hz, 1H), 3.99 (d, *J* = 12 Hz, 1H), 2.51 (s, 3H), 2.31 (d, *J* = 10 Hz, 1H), 2.27 (d, *J* = 10 Hz, 1H).

Siguiendo el procedimiento general, la reacción se llevó a cabo en distintos disolventes (Tabla 35).

Entrada	Condiciones	%49 ^a	%49b ^a	%49c ^a	Rdto. ^b
---------	-------------	------------------	-------------------	-------------------	--------------------

1	Tolueno, 120 m ⁽⁹⁸⁾	46	41	13	28%
2	Clorobenceno, 120 m	50	43	7	15%
3	ODCB, 120 m	46	46	8	32%

a: Proporción basada en la integración de las señales del grupo metilo en el espectro de ¹H-RMN.
b: Rendimiento basado en la mezcla de isómeros obtenida en cada reacción.

Tabla 35

MÉTODO B: IRRADIACIÓN MICROONDAS.

Procedimiento general: A una disolución de C₇₀ (50 mg, 0.06 mmol) en el disolvente indicado en cada caso (65 mL), se añaden sarcosina (11 mg, 0.12 mmol) y paraformaldehído (9.0 mg, 0.30 mmol). La reacción es irradiada en un microondas focalizado a diferentes potencias y tiempos, según cada caso, bajo atmósfera de Argón. La disolución de color marrón, se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se lava con agua (2x50 mL), se seca con NaSO₄ y se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo sólido obtenido se somete a cromatografía en columna sobre sílica gel, empleando la mezcla tolueno/trietilamina (100:1) como eluyente. El sólido que se obtiene se purifica centrifugándolo con hexano, metanol y éter dietílico y secándolo a presión reducida. Finalmente fue identificado como la mezcla de isómeros **49**, por las técnicas espectroscópicas habituales, según se describe en la bibliografía.⁹⁸

Siguiendo el procedimiento general, la reacción se llevó a cabo en distintos disolventes y a diferentes tiempos y potencias de irradiación (Tabla 36).

Entrada	Condiciones	% 49a ^a	% 49b ^a	% 49c ^a	Rdto. ^b
1	Tolueno,120 W, 30 m	48	44	8	22%

2	Clorobenceno, 120 W, 30 m	45	52	3	21%
3	ODCB, 120 W, 30 m	50	50	0	39%
4	ODCB, 180 W, 10 m	43	57	0	21%
5	ODCB, 180 W, 30 m	45	55	0	37%
6	ODCB, 300 W, 15 m	47	53	0	37%

a:Proporción basada en la integración de las señales del grupo metilo en el espectro de ¹H-RMN.
b:Rendimiento basado en la mezcla de isómeros obtenida en cada reacción.

Tabla 36

El trabajo realizado en esta memoria ha quedado recogido en las siguientes publicaciones:

- *Tetrahedron Letters*, 40, (1999), 4889: “Electroactive 3'-(N-Phenylpyrazolyl)isoxazoline[4',5':1,2] [60]Fullerene Dyads”
- *Journal Organic Chemistry*, 65, (2000), 8675: “Synthesis and Properties of Isoxazolo[60]Fullerene-Donor Dyads”
- *Journal Organic Chemistry*, 66, (2001), 5033: “C₆₀-Based Triads with Improved Electron-Acceptor Properties: Pyrazolylpyrazolino[60]Fullerenes”
- *Tetrahedron*, 58, (2002), 5821: “Synthesis and Properties of pyrazolino[60]Fullerene-Donor Systems”
- *Journal of Materials Chemistry*, 12, (2002), 2130: “Relation between Charge Transfer and Solvent Polarity in Fullerene Derivates: NMR Studies”
- *Journal Organic Chemistry*, 65, (2000), 2499: “Modification of Regioselectivity in Cycloadditions to C₇₀ under Microwave Irradiation”